Physik

Über Adsorption von Gasen an Bleichloridpulvern von bekannter Oberfläche

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster

vorgelegt von

Hans Krächter

aus Witten-Annen.

1937.

Druckerei und Verlag wissenschaftl. Werke Konrad Triltsch, Würzburg

Tag der mündlichen Prüfung: 19. November 1936.

Dekan: Herr Prof. Dr. J. Trier.
Referent: Herr Priv.-Doz. Dr. F. Durau.
Korreferent: Herr Prof. Dr. H. Senftleben.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547221_0250

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung	1
Versuchsapparatur	2
Versuchsführung	4
Herstellen und Einfüllen des Adsorbens	8
Bestimmung der Dampfdichten von C_6H_6, C_6H_{14} und CH_3COCH_3	10
Meßgenauigkeit	18
Versuchsergebnisse	20
Diskussion	34
Zusammenfassung	45

Einleitung.

Unter den Adsorbentien zeichnet sich $PbCl_2$ dadurch aus, daß die Oberfläche von $PbCl_2$-Pulvern nach der radioaktiven Methode von Paneth und Vorwerk bestimmt werden kann. Kürzlich ist eine Methode[1]) beschrieben worden, nach der $PbCl_2$ von festen, löslichen und gasförmigen Verunreinigungen befreit werden kann. Zwar muß beim Entgasen des Salzes durch Schmelzen im Hochvakuum eine gewisse Zersetzlichkeit in Kauf genommen werden; sie kann jedoch stark herabgedrückt werden, wenn das Salz nur wenig über den Schmelzpunkt erhitzt und das Erhitzen nach dem Flüssigwerden des Salzes sofort unterbrochen wird. Es stehen uns drei verschiedene Verfahren zur Verfügung, um aus Bleichlorid Adsorbensoberflächen zu erzeugen. In welcher Weise Kugeln aus Bleichlorid gewonnen werden können, haben F. Durau und G. Tschoepe[2]) beschrieben. Ein zweites Verfahren zur Herstellung von Adsorbensoberflächen aus kompakten Salzen unter N_2 oder im Vakuum haben F. Durau und A. Horn[3]) ausgearbeitet. Ob Bleichlorid ohne allzu starke Zersetzung sublimiert werden kann und ob dieses sublimierte Salz sich nach der eben erwähnten Methode pulvern läßt, muß durch Versuche bewiesen werden. Bei den Salzen NaCl und $CdCl_2$ hat sich dieses dritte Verfahren als durchführbar erwiesen.

Diese drei Bleichloridadsorbentien werden auf Grund der verschiedenen Herstellungsart auch eine verschiedene Oberflächenbeschaffenheit besitzen, die sich außerdem noch bei jedem dieser drei Pulver durch physikalische oder chemische Verfahren, z. B. durch Erhitzen im Vakuum oder in bestimmten Gasen in systematischer Weise verändern lassen wird. Da die Oberflächenbeschaffenheit der Adsorbentien infolge der Herstellungsart definiert ist und die Adsorbentien der Einwirkung der Atmosphäre nicht ausgesetzt werden, lassen sich die absichtlich ausgeführten Änderungen der Oberflächenstruktur übersehen, während derartige Versuche an reduzierten und ausgefällten Metallpulvern oder an der Luft hergestellten Salzpulvern einen unübersichtlichen Charakter besitzen, weil der Ausgangszustand der Oberflächen nicht bekannt ist und schwer reproduziert werden kann. Adsorptionsmessungen an diesen drei Bleichloridadsorbentien werden nicht nur Beiträge zur Lösung von Problemen auf dem Gebiete der Adsorption liefern, sondern es auch ermöglichen, Fragen der Oberflächenstruktur auf einer breiten Grundlage in Angriff zu nehmen.

In zwei kürzlich erschienenen Abhandlungen [4] [5]) ist die Adsorption von Gasen und Dämpfen an Bleichloridkugeln untersucht worden. Im Einklang mit der Annahme, daß die Bleichloridkugeln infolge ihrer Herstellungsart eine gleichmäßige Oberfläche besitzen, stehen die einfachen und übersichtlichen Gesetzmäßigkeiten, über die in den eben erwähnten Abhandlungen berichtet wird. Die vorliegende Arbeit verfolgt das Ziel, die Adsorption an Pulvern zu untersuchen, die aus kompaktem, im Hochvakuum geschmolzenem Material nach dem Verfahren von F. Durau und A. Horn hergestellt wurden, um die noch immer als offen zu betrachtenden Probleme nach der Dicke der Adsorptionsschicht, der Reichweite der Adsorptionskräfte, dem Auftreten einer Sättigung infolge Ausbildung einer monomolekularen Schicht usw. einer Lösung entgegenzuführen, die gewonnenen Ergebnisse mit denen der beiden eben zitierten Arbeiten zu vergleichen und Schlußfolgerungen über die Struktur der Oberfläche zu ziehen.

Versuchsapparatur.

Da kürzlich über geeignete Adsorptionsapparaturen [6]) berichtet worden ist, genügen hier einige kurze Angaben. Ursprünglich war die Adsorptionsapparatur so konstruiert, daß nur Messungen bei geringen Drucken ausgeführt werden konnten. Als aber Adsorptionsuntersuchungen an Bleichloridkugeln die Aufnahme der Adsorptionsisothermen in einem einzigen Versuchsgange nahelegten, wurde aus finanziellen Gründen von einer Neukonstruktion des Metallteiles abgesehen und nur ein Umbau der Apparatur vorgenommen. So ist die eigenartige Anordnung der einzelnen Teile der in Figur 1 gezeichneten Apparatur verständlich. Das Adsorptionsgefäß A mit dem Ausfrierrohr B ist über das Rohr C, den mit Quecksilber gedichteten Schliff D und den mit einem Bleiring gedichteten Flansch E an den Messingblock F angesetzt. Mit Hilfe des Ventils a kann das Adsorptionsgefäß, das durch ein geeignetes und nicht gezeichnetes Traggerüst mit dem Messingblock F starr verbunden ist, hochvakuumdicht abgeschlossen werden. In welcher Weise der Messingblock F mittels der Schrauben H an die eigentliche Meßapparatur angesetzt werden kann, ist aus der Zeichnung ersichtlich. Diese Anordnung gestattet es, das vakuumdicht verschlossene Adsorptionsgefäß nach der Abnahme aufzubewahren und durch ein anderes zu ersetzen. Die Meßvorrichtung, die von dem Adsorptionsgefäß durch das Ventil a und von der Diffusionspumpe, dem Adsorptivbehälter und einem empfindlichen Mac Leod, zu denen die Zuleitung z führt, durch Ventil c abgeschlossen ist, besteht aus dem Zusatzvolumen L, dem Quecksilbermanometer M und dem Mac Leod N. Die Figur 1 zeigt, in welcher Weise diese Teile über die in dem Messingblock O gebohrten Kanäle verbunden sind und durch die Ventile abgeschlossen werden können. Die Versuchsapparatur befindet sich in einem früher beschriebenen Thermostaten [7]). Vor dem Umbau der Apparatur war der Mac

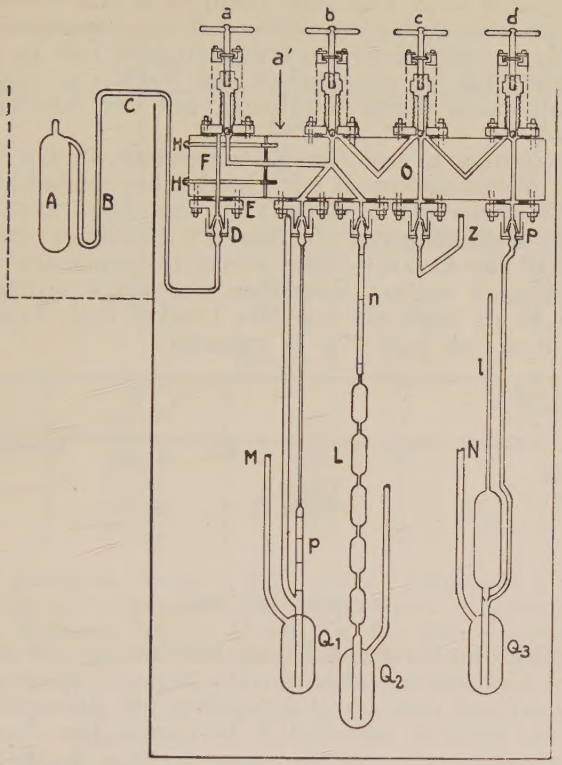


Fig. 1.

Leod N an Stelle des Manometers M angebracht, während an dem Schliff P der Adsorptivbehälter angesetzt worden war. Durch den Einbau des Manometers M können geringe Volumänderungen in der Meßvorrichtung unabhängig von dem Stand des Quecksilbermeniskus in dem Knollenrohr L in dem Schenkel p des Manometers M ausgeführt werden. Damit fällt auch der Nachteil fort, daß bei einer zu großen Länge des Zusatzrohres L in dem Quecksilbergefäß Q_2 ein großer Überdruck erzeugt werden muß, um das Quecksilber auf die oberste Marke des Knollenrohres einzustellen. Vor dem Einbau des Manometers war es mit Hilfe des Rohres n, das jetzt fortgelassen werden kann, möglich, einen in der Meßvorrichtung gemessenen Druck nach Öffnen des Ventils a zum Adsorptionsgefäß wieder einzustellen und so ohne jede Rechnung auf eine Adsorption zu schließen. Weiter ist es zweckmäßig, zwischen die Ventile a und b ein weiteres Ventil a' einzubauen, so daß das Volumen der Meßvorrichtung nach Einbau eines neuen Adsorptionsgefäßes nicht erneut bestimmt werden braucht und das Ven-

til a nur benutzt wird, falls das Ventil a′ in sich undicht werden sollte. So läßt sich auch vermeiden, daß die Atmosphäre mit den inneren Wänden der Meßvorrichtung längere Zeit in Berührung kommt. Schließlich ist ein Ausbau des Ventils a′ möglich, ohne daß das Adsorbens durch Berührung mit der Atmosphäre verdorben wird.

Das Zusatzrohr L und der Manometerschenkel p wurden in sorgfältiger Weise mehrmals mit Quecksilber auskalibriert, während die Volumina der übrigen Teile der Apparatur nach zwei voneinander unabhängigen Verfahren[6]) bestimmt wurden. Den Nachweis, daß das Auskalibrieren exakt vorgenommen worden ist, haben Messungen ein und derselben Gasmenge sowohl mit dem Manometer M als auch mit dem Mac Leod N (vgl. Tabelle 3) und ein N_2-Blindversuch (vgl. Fig. 2) erbracht.

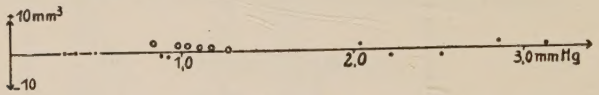


Fig. 2.

Versuchsführung.

Hinsichtlich der Versuchsführung, bei der von der Anwendung irgendeines Gasgesetzes abgesehen wird, und ebenso der Versuchsfehler sei auf eine kürzlich erschienene Abhandlung[6]) hingewiesen, die darüber ausführlich berichtet. Die Ausführungen dieses Abschnittes sollen neben einer kurzen Beschreibung der Methode an Hand von Tabellen die Leistungsfähigkeit der ausgebauten volumenometrischen Adsorptionsmethode darlegen. Die Messungen bei geringen Drucken wurden ausgeführt, indem nach einem Evakuieren der gesamten Adsorptionsapparatur und Abschließen des Adsorptionsgefäßes A durch das Ventil a eine geeignete Gasmenge in die Meßvorrichtung eingeleitet wurde, die nach Schließen des Ventils c bei verschieden großen Drucken gemessen wurde, da das dem Gase zur Verfügung stehende Volumen durch Ausfüllen des Zusatzrohres L mit Quecksilber nach und nach verkleinert werden konnte. Kleinere Volumänderungen in der Meßvorrichtung konnten in derselben Weise im Manometerschenkel p vorgenommen werden. Da ferner der Mac Leod N so konstruiert war, daß ein und derselbe Druck an mehreren Marken des Rohres 1 des Mac Leods gemessen werden konnte — Tabelle 1 zeigt, mit welcher Genauigkeit ein Druck, der an fünf bzw. vier Marken des Mac Leods gemessen worden ist, bestimmt werden kann — war es möglich, die eingeleitete Gasmenge auf Grund einer beliebig großen Anzahl von Messungen festzustellen. Tabelle 2 legt dar, mit welcher Meßgenauigkeit eine Hexanmenge bei geringen Drucken bestimmt werden kann und weist nach, daß

Tabelle 1.

Marke	h in mm	p in mm Hg
1	12,8	0,761
2	21,1	0,761
3	39,2	0,761
4	79,5	0,763
5	137,8	0,762
1	7,2	0,425
2	11,8	0,424
3	21,9	0,426
4	44,3	0,426

Tabelle 2.

p in mm Hg	V in cm^3	p · V	Mittelwert von p · V
1,525	672,16	1025	
1,607	638,41	1026	1025
1,684	607,86	1024	=
2,150	477,12	1026	$5{,}431 \cdot 10^{-5}$ Mole

Hexan bei geringen Drucken dem idealen Gasgesetz gehorcht und Hexandrucke mit einem Mac Leod gemessen werden können. In der ersten Kolonne ist der Druck, in der zweiten das Volumen, das das Gas bei diesem Drucke innehatte, in der dritten das Produkt p · v, in der vierten der Mittelwert aus den p · v-Werten und die Menge des Gases in Molen angegeben. Das Verfahren, die Molzahl einer Gasmenge zu bestimmen, besteht in folgendem. Kennt man die p · v-Werte einer Gasmenge in Abhängigkeit vom Druck und ihren Betrag m in Molen — wie diese Bestimmungen vorgenommen werden, wird auf Seite 10 beschrieben —, so läßt sich die Molzahl y irgendeiner anderen Gasmenge, deren $p_y \cdot v_y$-Wert bei dem Druck p_y bekannt ist, auf Grund der Beziehung

$$y : m = (p_y \cdot v_y) : (p_y \cdot v_m) \qquad (1)$$

berechnen. Dieses Verfahren ist in Figur 3 veranschaulicht. Die

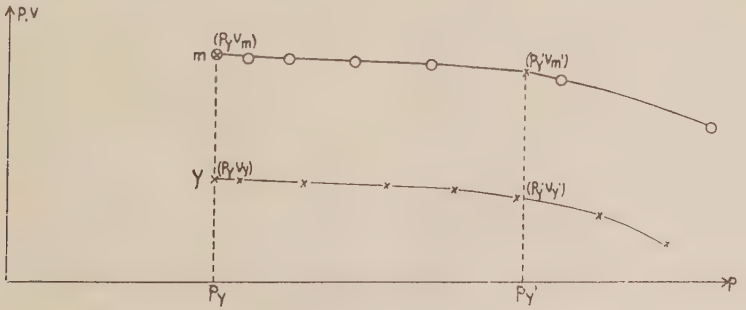


Fig. 3.

Kurve I stellt die Abhängigkeit der p · v-Werte vom Druck einer Gasmenge m dar; diese Kurve wird als Bezugskurve bezeichnet. Besitzt eine Gasmenge y bei dem Druck p_y den p · v-Wert $p_y \cdot v_y$, so ist aus der Figur die obige Gleichung sofort abzulesen. Dieser Beziehung liegt die selbstverständliche Annahme zu Grunde, daß eine doppelt so große Gasmenge bei demselben Druck auch ein doppelt so großes Volumen einnimmt. Der Nachweis, daß die Molmengen nach diesem Verfahren exakt bestimmt werden können, wird auf Seite 19 auf Grund von Messungen erbracht werden.

Hatte sich nach Öffnen des Ventils a das Adsorptionsgleichgewicht ausgebildet, wobei die Quecksilbermenisken im Zusatzrohr L und Manometerschenkel p auf die untersten Marken eingestellt waren und wurde mit Hilfe der Beziehung (1) die in der Apparatur freie Molmenge z berechnet, so ist die adsorbierte Menge x gleich y—z. Nach demselben Verfahren wird die adsorbierte Gasmenge bei größerem Druck bestimmt, indem der Quecksilbermeniskus im Zusatzrohr L auf die nächst höhere Marke eingestellt wird. Ist die letzte Messung an der obersten Marke des Zusatzrohres ausgeführt worden, so wird die in der Meßvorrichtung zurückgebliebene Gasmenge gleichfalls bei mehreren Drucken gemessen, indem das Volumen des Knollenrohres entsprechend mit Quecksilber ausgefüllt, weiteres Gas aus dem Adsorptivbehälter in die Meßvorrichtung eingeleitet und dieses Verfahren so lange fortgesetzt wird, als noch Druckmessungen mit dem Mac Leod ausgeführt werden können. Da mit dem Mac Leod N der Figur 1 Druckmessungen bei den tief siedenden Gasen bis zu 40 mm Hg ausgeführt werden konnten, war es möglich, in einem bestimmten Druckbereich die Drucke mit dem Mac Leod N und dem Quecksilbermanometer M gleichzeitig auszuführen. Aus dem Vergleich der p · v-Werte in Tabelle 3, in der eine bestimmte Gasmenge

Tabelle 3.

	p in mm Hg	V in cm^3	p · V	Mittelwert von p · V
Mac Leod	32,54	284,97	9273	
	29,23	317,32	9275	
	26,62	348,43	9277	9277
	24,21	383,29	9280	=
	22,42	413,85	9280	$5{,}45 \cdot 10^{-4}$ Mole
	20,73	447,58	9279	
Manometer	32,50	284,97	9261	
	29,22	317,32	9272	
	26,63	348,43	9279	9277
	24,23	383,29	9287	=
	22,43	413,85	9283	$5{,}45 \cdot 10^{-4}$ Mole
	20,74	447,58	9283	

gleichzeitig mit dem Manometer und dem Mac Leod gemessen worden ist, folgt wiederum, daß die Volumina sorgfältig auskalibriert sind und der Mac Leod richtig geeicht worden ist. Die Bedeutung der einzelnen Kolonnen entspricht der der Tabelle 2. Reicht der Meßbereich des Mac Leods für die Druckmessungen nicht mehr aus, so werden die weiteren Messungen nur mit dem Manometer M ausgeführt, wobei das Volumen des eingeleiteten Gases durch die Ventile a und b begrenzt ist. Die Anwendung des eben beschriebenen Verfahrens ist bei hochsiedenden Gasen und großen Gasmengen erforderlich; ein Kriterium dafür ist die Tatsache, daß die $p \cdot v/p$-Kurven gegen die Druckachse geneigt verlaufen. Bei geringen Drucken und damit kleinen Gasmengen können die Adsorptionsmessungen in wesentlich einfacherer Weise mit dem idealen Gasgesetz ausgewertet werden. Die Berechtigung dazu ist aus der Tabelle 2 ersichtlich. Bei der Umrechnung auf Mol wird die Dampfdichte verwandt, die man aus dem auf den Druck $p = 0$ extrapolierten $p \cdot v$-Wert einer $p \cdot v/p$-Kurve nach Division durch 760 und der bekannten Gasmenge gewinnt. Da ein Gas wie N_2 bei den in dieser Abhandlung verwandten Gasmengen und Drucken innerhalb der Meßgenauigkeit dem idealen Gasgesetz gehorcht, lassen sich die adsorbierten N_2-Gasmengen mit ihm berechnen.

In Tabelle 4 und in Figur 2 ist ein N_2-Versuch — das Adsorptionsgefäß war leer — bei geringen Drucken mit der zuerst gebauten Adsorptionsapparatur, in der an Stelle des Manometers M

Tabelle 4.

N_2-Blindversuch bei 20° C.

p in mm Hg	Adsorb. Beträge in mm^3
0,321	+ 0,4
0,348	+ 0,1
0,374	— 0,2
0,498	+ 0,3
0,830	+ 2,9
0,878	— 0,9
0,923	— 1,4
0,975	+ 1,7
1,030	+ 1,7
1,097	+ 0,8
1,171	+ 1,0
1,272	+ 0,3
2,041	+ 1,3
2,215	— 2,2
2,511	— 2,0
2,846	+ 1,8
3,131	+ 0,7

der Mac Leod N sich befand, ausgeführt worden. Da die Meßpunkte willkürlich um die Druckachse streuen, kann man wiederum schließen, daß die Volumina der Meßvorrichtung und des Adsorptionsgefäßes richtig bestimmt sind. Leider konnten wegen einer Undichtigkeit im Federungskörper eines Ventils — es wurden zum ersten Male statt der versilberten Tombak-Federungskörper rein silberne angewandt — die geplanten Blindversuche bei größeren Drucken und vor allem bei den Dämpfen C_6H_{14} und C_6H_6 nicht ausgeführt werden, in denen zum Ausdruck gekommen wäre, ob ein systematischer Fehler, etwa eine Adsorption von C_6H_{14}, durch die Wände zu berücksichtigen war. Gegen eine Adsorption durch die Wandung sprechen jedoch die Zahlen der Tabellen 1—3.

Herstellen und Einfüllen des Adsorbens.

Die Reinigung des $PbCl_2$ von festen und löslichen Bestandteilen erfolgte nach dem von F. Durau und G. Tschoepe [1]) beschriebenen Verfahren, in dem ebenfalls über die Trocknung des gereinigten Salzes im Vakuum berichtet ist. Um das Salz von den gasförmigen Verunreinigungen zu befreien, wurde es in dem Pulverrohr A der Figur 4 im Hochvakuum geschmolzen, wobei die Temperatur nur wenig höher als die Schmelztemperatur war und der Ofen ausgeschaltet wurde, sobald das Salz vollständig geschmolzen war. Durch eine derartige Arbeitsweise sollte die Zersetzlichkeit des $PbCl_2$ nach Möglichkeit in engen Grenzen gehalten werden. Nach dem Erstarren des Salzes wurde reiner N_2 in das Pulverrohr gefüllt und das Salz mit Hilfe der 4 Spitzen des Stahlstabes D nach dem von F. Durau und A. Horn [3]) beschriebenen Verfahren gepulvert. Auf Grund von Versuchen von Koopmann ist eine Chemosorption zwischen N_2 und dem $PbCl_2$-Pulver nicht zu befürchten, da N_2 selbst mit geschmolzenem $PbCl_2$ nicht reagiert und auch sich in ihm nicht löst.

Das Umfüllen des Pulvers in das Adsorptionsgefäß soll an Hand der Figur 4 beschrieben werden. Das Adsorptionsgefäß C, dessen Konstruktion aus der Figur ersichtlich ist, ist über den Schliff S_7 und den Tombakschlauch G_1 mit dem Kolben B, an dem der Tombakschlauch G_2 angesetzt ist —hierbei waren die Schliffe S_1 des Pulverrohres und S_1' des Tombakschlauches G_1 mit Gegenschliffen verschlossen — verbunden, während es über das am Schliff S_8 sitzende Schliff-Hahn-Schliffstück mit der Diffusionspumpe in Verbindung steht. Nach Evakuieren des Adsorptionsgefäßes werden Pulverrohr und Adsorptionsgefäß mit einer Stickstoffreinigungsapparatur verbunden, in ihnen ein Überdruck erzeugt und beide nach Abnehmen der Schliffkappen an den Schliffen S_1 und S_1' miteinander unter herausströmendem Stickstoff in Verbindung gebracht. Um ein Berühren des Pulvers mit dem Fett der Apparatur zu vermeiden, befand sich vor den Hähnen H_1 und H_2 feinmaschiges Kupferdrahtnetz, während sämtliche Schliffe der

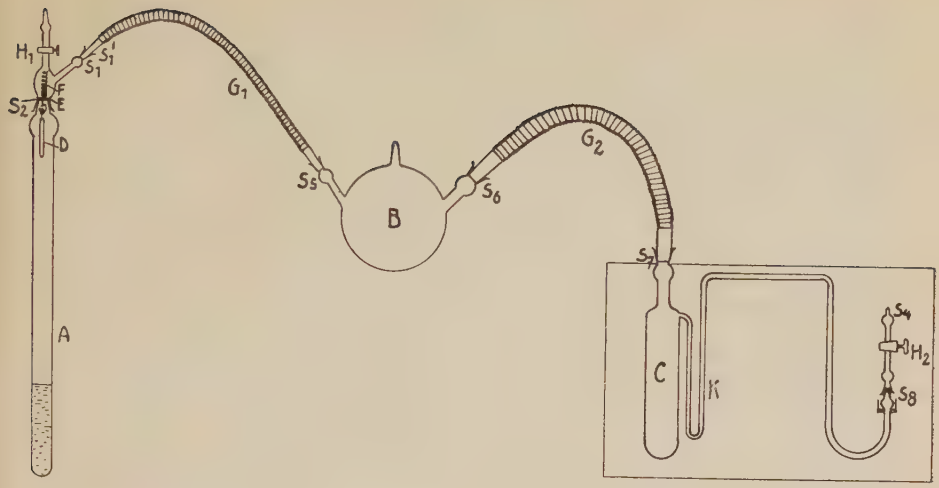


Fig. 4.

Apparatur nur in der an die Atmosphäre grenzenden Hälfte gefettet waren. Das Pulver wurde aus dem Pulverrohr A in den Mischkolben B über den biegsamen Tombakschlauch G_1 eingefüllt. Um ein gleichmäßiges Pulver zu erhalten, wurden die groberen Stücke durch das Drahtnetz E, das durch die Feder F gegen den oberen Rand des Schliffes S_2 gepreßt wurde, zurückgehalten. Beim Vorhandensein von größeren Stücken läßt sich eine einwandfreie Oberflächenbestimmung nach der radioaktiven Methode nicht durchführen. Nach einem gründlichen Durchmischen des Pulvers im Kolben B wurde das Pulver über den Tombakschlauch G_2 in das Adsorptionsgefäß C gebracht. Der Schliff S_7 wurde unter herausströmendem Stickstoff verschlossen, indem der Gegenschliff sorgfältig mit N_2 ausgespült wurde. Aus dem Gewicht des gefüllten und dem des leeren Adsorptionsgefäßes konnte die eingefüllte Pulvermenge und unter Benutzung des spez. Gewichtes das Volumen des Salzes berechnet werden. Da das Volumen des leeren Adsorptionsgefäßes vorher bestimmt worden war — die gemessenen Werte für das Volumen betrugen 285,11; 285,08 und 285,12 cm^3 —, war das tote Volumen im Adsorptionsgefäß bekannt.

Das Ansetzen des Adsorptionsgefäßes C — der Schliff S_8 des Adsorptionsgefäßes war mit Cu-Drahtnetz ausgefüllt, um beim Evakuieren durch ein plötzliches Öffnen des Ventils a das Eindringen von Adsorbenspulver in die Ventile zu vermeiden — an den Schliff D der Adsorptionsapparatur wurde ausgeführt, indem die Meßvorrichtung bis zum geschlossenen Ventil a evakuiert war und der Schliff S_8 des Adsorptionsgefäßes in den Gegenschliff D der Adsorptionsapparatur nach Abnahme des Schliff-Hahn-Schliffstückes angesetzt wurde, worauf sofort das Ventil a geöffnet

wurde, Luft aus den zusammengesetzten Schliffen in die Meßvorrichtung strömte und von den in Betrieb befindlichen Pumpen fortgeschafft wurde. Sofort nach dem Ineinandersetzen der Schliffe wurden sie mit Quecksilber gedichtet. Berücksichtigt man noch, daß ein Hineindringen von Luft zum Adsorbens infolge des langen Rohres K des Adsorptionsgefäßes und des im Schliff S_8 befindlichen Drahtnetzes erschwert ist, so ist keine Gefahr vorhanden, daß das Pulver mit der Luft in Berührung kommt. Der gefettete Schliff S_7 macht Adsorptionsmessungen mit organischen Dämpfen unmöglich. Welche Methode hier einzuschlagen ist, um den Schliff abzuschmelzen und so Adsorptionsmessungen mit einer vollständig fettfreien Apparatur anzustellen, ist an anderer Stelle [6]) beschrieben. (Vergl. auch die Ausführungen auf Seite 21.) Ein Verfahren, bei dem ein Zudringen von Luft zu dem Adsorbens noch sicherer vermieden wird, hat F. Durau [6]) beschrieben. Es setzt jedoch die Verwendung des von ihm konstruierten Adsorptionsgefäßes voraus, das damals, als das Umfüllen ausgeführt wurde, noch nicht bekannt war. Weiter ausgebaut ist das Verfahren in der Dissertation Knappstein, bei dem das Herstellen und Umfüllen des Adsorbens und Ansetzen des Adsorptionsgefäßes unter völligem Luftabschluß erfolgt.

Bestimmung der Dampfdichten von C_6H_6, C_6H_{14} und CH_3COCH_3.

Um Gesetzmäßigkeiten der Adsorption zu prüfen, ist es notwendig, die adsorbierten Mengen in Mol und statt des Druckes die Moldichten anzugeben. Auf Grund der Ausführungen auf Seite 5 ist die Angabe in Mol möglich, wenn neben der p·v/p-Kurve einer Gasmenge auch ihre Molzahl bekannt ist. Mit Hilfe dieser Daten läßt sich auch die Umrechnung des Druckes in Moldichte ausführen. Die dazu erforderlichen Messungen sind mit der in Figur 5 gezeichneten Apparatur angestellt worden. Der an sich umfangreiche Aufbau wäre einfacher ausgefallen, wenn statt der Quecksilberverschlüsse, deren Arbeitsweise an anderer Stelle [4]) beschrieben ist — durch Heben des Rohres D wird Quecksilber in das Ansatzrohr I des geschlossenen Hahnes E gebracht und dadurch nach außen eine Abdichtung erreicht; beim Öffnen des Hahnes E wird das Quecksilber in der Kugel F aufgefangen und die Verbindung nach außen frei — hochvakuumdichte Metallventile verfügbar gewesen wären. Die Apparatur der Figur 5 war über die Leitung z mit der Adsorptionsapparatur der Figur 1 verbunden, während das Rohr u des Quecksilberverschlusses zu der Diffusions- und der Vorvakuumpumpe führte.

Nach einem genügend langen Evakuieren der in den Figuren 1 und 5 gezeichneten Apparaturen — das Ventil des Adsorptivbehälters G war geschlossen — wurde in die Meßvorrichtung der Adsorptionsapparatur eine geeignete Adsorptivmenge eingeleitet

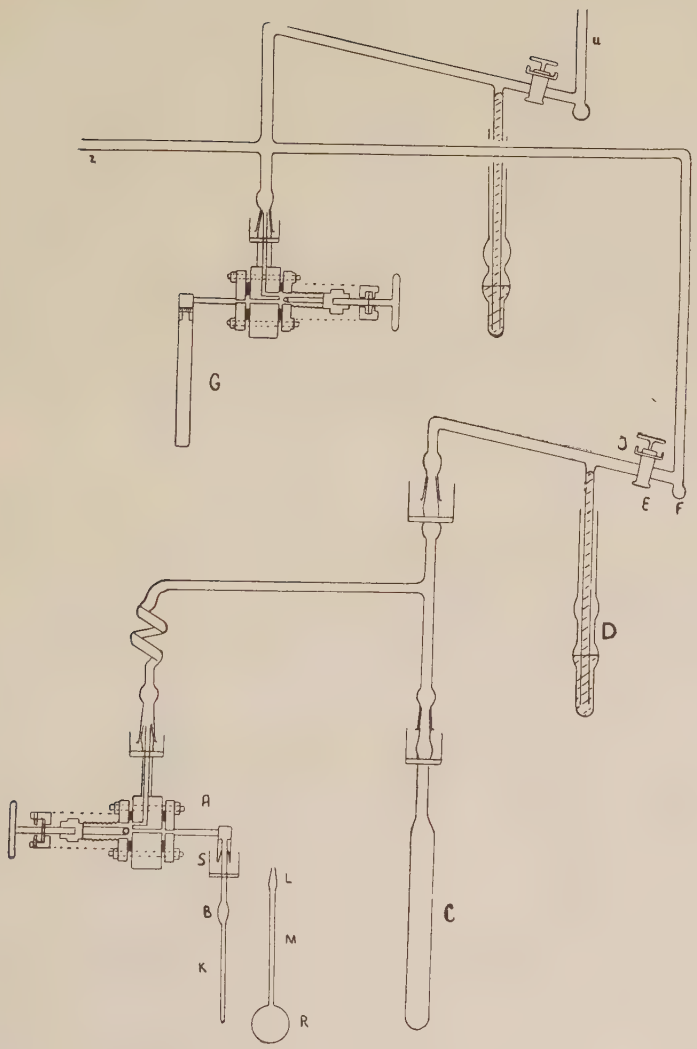


Fig. 5.

und ihr Volumen in Abhängigkeit vom Druck festgestellt, wobei die Volumänderungen in der Meßvorrichtung durch Ausfüllen der Knollen des Zusatzrohres und des Manometerschenkels p mit Quecksilber vorgenommen wurden. In Tabelle 5 sind die C_6H_{14}-Messungen angeführt. In der ersten Kolonne ist die Temperatur, in der zweiten die Gasmenge in Molen, über deren Bestimmung weiter unten berichtet wird, in der dritten der Druck, in der vierten das Volumen und in der fünften das Produkt $p \cdot v$ angeführt. Wie aus der Tabelle 5 zu ersehen ist, sind die Messungen I bei den verschiedenen Temperaturen mit ein und derselben Gasmenge ausgeführt worden. Die Ausdehnung der Apparatur infolge der Temperaturänderungen ist zu gering, um berücksichtigt zu werden. In welcher Weise sich die Ergebnisse reproduzieren lassen, zeigt ein Vergleich der mit IIIa und IIIb bezeichneten Messungen derselben Gasmenge unter denselben Bedingungen. Die Differenzen kommen durch Ablesefehler des Druckes um 0,1 mm zustande. In Tabelle 6 sind Messungen von demselben Umfang für C_6H_6 und in Tabelle 7 für Azeton für eine einzige Gasmenge wiedergegeben. Bei einer graphischen Darstellung der Messungen folgt eine immer stärker zunehmende Krümmung mit Annäherung an den Sättigungsdruck.

Tabelle 5.

Versuch	t° C	m in Molen	p in mm Hg	v in cm³	p · v
I	10°	$2{,}973 \cdot 10^{-4}$	20,08	268,42	5389
			22,98	234,69	5393
			26,27	204,12	5362
			31,57	169,27	5344
			38,75	138,16	5354
			48,24	110,63	5337
			50,34	105,80	5326
			65,13	81,43	5304
			67,52	78,27	5285
			71,22	73,45	5231
	15°	$2{,}973 \cdot 10^{-4}$	20,46	268,42	5492
			23,45	234,69	5503
			26,95	204,12	5501
			32,24	169,27	5457
			39,42	138,16	5446
			51,40	105,80	5438
			69,36	78,27	5428
			73,55	73,45	5402

Tabelle 5 (Fortsetzung).

Versuch	t° C	m in Molen	p in mm Hg	v in cm³	p · v
I	20°	2,973 · 10⁻⁴	20,84	268,42	5594
			23,83	234,69	5593
			27,22	204,12	5556
			32,81	169,27	5554
			40,08	138,16	5538
			50,16	113,78	5549
			52,15	105,80	5518
			67,81	81,43	5522
			70,60	78,27	5518
			119,86	43,99	5273
	25°	2,973 · 10⁻⁴	21,22	268,41	5696
			24,10	234,69	5693
			27,90	204,12	5695
			33,57	169,27	5682
			41,05	138,16	5672
			53,30	105,80	5658
			69,53	81,43	5654
			76,70	73,45	5636
			126,22	43,99	5553
			135,20	40,84	5521
			149,64	36,01	5389
	30°	2,973 · 10⁻⁴	21,61	268,42	5801
			24,69	234,69	5795
			28,36	204,12	5789
			34,14	169,27	5779
			41,18	138,16	5775
			50,96	113,78	5798
			54,35	105,80	5751
			73,46	78,27	5750
			78,05	73,45	5733
			129,10	43,99	5680
			138,45	40,84	5654
			155,77	36,01	5610
II	20°	2,493 · 10⁻⁴	20,04	234,69	4690
			22,93	204,12	4680
			27,52	169,27	4658
			33,60	138,16	4650
			43,87	105,80	4647
			62,92	73,45	4621
III a	20°	2,939 · 10⁻⁴	20,44	268,42	5486
			23,33	234,69	5475
			27,02	204,12	5515
			32,27	169,27	5462
			39,48	138,16	5455
			51,45	105,80	5444
			73,88	73,45	5426

Tabelle 5 (Fortsetzung).

Versuch	t °C	m in Molen	p in mm Hg	v in cm³	p · v
III b	10°	2,939 · 10⁻⁴	20,54	268,42	5513
			23,43	234,69	5499
			26,92	204,12	5495
			32,31	169,27	5469
			39,48	138,16	5455
			51,55	105,80	5454
			73,88	73,45	5426

Tabelle 6.

Versuch	t° C	m in Molen	p in mm Hg	v in cm³	p · v
I	10°	2,575 · 10⁻⁴	16,74	268,42	4493
			19,13	234,69	4490
			21,98	204,12	4487
			26,38	169,27	4467
			32,07	138,16	4431
			38,45	113,78	4375
			39,45	110,63	4364
			40,65	105,80	4301
	15°	2,575 · 10⁻⁴	17,07	268,42	4582
			19,46	234,69	4567
			22,36	204,12	4564
			26,95	169,27	4561
			32,83	138,16	4536
			42,41	105,80	4487
			53,49	81,43	4356
	20°	2,575 · 10⁻⁴	17,33	268,42	4652
			19,74	234,69	4645
			22,83	204,12	4656
			27,32	169,27	4624
			33,41	138,16	4611
			40,48	113,78	4602
			43,27	105,80	4574
			57,93	78,27	4531
			61,13	73,45	4486
	25°	2,575 · 10⁻⁴	17,73	268,42	4754
			20,22	234,69	4746
			23,11	204,12	4738
			27,89	169,27	4721
			34,04	138,16	4707
			44,33	105,80	4691
			59,78	78,27	4679
			63,26	73,45	4647

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Versuch	t°C	m in Molen	p in mm Hg	v in cm³	p · v
I	30°	2,575 · 10⁻⁴	18,02	268,42	4837
			23,69	204,12	4835
			28,36	169,27	4801
			34,69	138,16	4793
			45,23	105,80	4786
			58,63	81,43	4774
			64,69	73,45	4752
			104,22	43,99	4585
II	20°	2,477 · 10⁻⁴	16,75	268,42	4510
			19,19	234,69	4504
			22,03	204,12	4497
			26,47	169,27	4480
			32,31	138,16	4464
			41,87	105,80	4430
			59,43	73,45	4365
III	20°	2,104 · 10⁻⁴	14,26	268,42	3828
			16,25	234,69	3814
			18,64	204,12	3805
			22,43	169,27	3797
			27,42	138,16	3788
			35,60	105,80	3767
			50,92	73,45	3740

Tabelle 7.

Versuch	t° C	m in Molen	p in mm Hg	v in cm³	p · v
I	20°	2,681 · 10⁻⁴	18,50	268,42	4967
			21,14	234,69	4961
			29,22	169,27	4946
			35,75	138,16	4939
			46,56	105,80	4926
			66,91	73,45	4914

Die in der Meßvorrichtung befindliche Dampfmenge wurde nun in die Kapillare K, die sehr sorgfältig auskalibriert worden ist, hineindestilliert. Zuvor wurde eine geringe Menge Adsorptiv aus dem Adsorptivbehälter in die Kapillare durch Kondensation hineingebracht, die kondensierte Flüssigkeit auf die Temperatur von 10 ° eingestellt, während das Ventil A sich auf Zimmertemperatur, die möglichst konstant gehalten wurde, befand und der Rand des Flüssigkeitsmeniskus auf einer hinter der Kapillaren befindlichen Skala abgelesen. Darauf wurde die Dampfmenge aus der Meßvorrichtung in die Kapillare hineinkondensiert. Dies wurde so ausgeführt, daß der Dampf zuerst durch Abkühlen mit flüssiger Luft in den Behälter C übergeführt wurde, wobei mit

dem Mac Leod N der Adsorptionsapparatur (Fig. 1) nachgeprüft wurde, wann praktisch die Kondensation beendigt war. Nach Verschließen des Hahnes E und Öffnen des Ventils A wurde das Adsorptiv in die kugelförmige Erweiterung B der Kapillaren K gleichfalls durch Abkühlen mit flüssiger Luft gebracht. Ein Einbau des Gefäßes C und der Knolle B erwies sich als notwendig, da bei einer direkten Kondensation des Dampfes in die auf der Temperatur der flüssigen Luft befindliche Kapillare, bei der jedoch die Knolle B fehlte, selbst bei einer dreitägigen Dauer in der Meßvorrichtung noch ein Druck von 2 mm Hg herrschte. Nach Verschließen des Ventils A und Öffnen des Hahnes E wurde am Mac Leod festgestellt, ob in dem Gefäß C noch Adsorptiv zurückgeblieben war. Während Azeton und Hexan aus der Kugel B in die Kapillare K durch Abkühlen der Kapillaren auf die Temperatur der flüssigen Luft gebracht wurden, befand sich beim Benzol die Kapillare nur auf der Temperatur von 5° C. Die Kapillare wurde darauf in einem Thermostaten von der Temperatur von 10° C gestellt und die Höhe des Flüssigkeitsmeniskus abgelesen, so daß aus der Zunahme der Höhe und dem spez. Gewicht des Adsorptivs die Menge des in die Meßvorrichtung eingeleiteten Adsorptivs berechnet wurde, die in den Tabellen 5, 6 und 7 in der zweiten Kolonne angegeben ist. Um der Gefahr zu entgehen, daß sich in dem oberen Teil der Kapillare und in dem Ventil A bis zur Dichtungskugel flüssiges Adsorptiv befand und um die Meßgenauigkeit zu erhöhen, wurde das Adsorptiv aus der Kapillaren in den oberen Teil bei geschlossenem Ventil A verdampft und darauf erneut kondensiert. Die abgelesenen Höhen stimmten überein oder unterschieden sich um 0,1 mm. Durch diese Differenzmethode wurde erreicht, daß die im dampfförmigen Zustande befindliche Adsorptivmenge, deren Betrag durch Wahl der Temperatur von 10° infolge des kleineren Sättigungsdruckes herabgesetzt wird, nicht in Rechnung gebracht werden braucht. Der Raum über dem Flüssigkeitsmeniskus wurde durch Ausfüllen des Schliffes S mit einem Glasstab klein gemacht. Abgesehen davon, daß bei dieser Differenzmethode die adsorbierte Menge an den oberen Wandungen herausfällt, war sie weiter noch gering, da die oberen Teile eine mehr als 10° höhere Temperatur besaßen und der in ihnen herrschende Druck so weit von dem Sättigungsdruck bei Zimmertemperatur entfernt war, daß der steile Anstieg in der adsorbierten Gasmenge (vergl. Fig. 13 und 15) noch nicht eingesetzt hat, sondern die Isotherme noch linear verläuft. Die flüssige Adsorptivmenge wird um den Adsorptivbetrag zu groß bestimmt, der im dampfförmigen Zustande das Volumen der aus der Meßvorrichtung kondensierten Dampfmenge einnimmt und sicherlich zu vernachlässigen ist. Wie mit Hilfe der in den Tabellen 5, 6 und 7 wiedergegebenen Messungen die adsorbierten Mengen in Molen berechnet werden, ist auf Seite 5 dargelegt worden. Ebenso ermöglichen sie die Umrechnung der Drucke in Moldichten. Extrapoliert man die $p \cdot v/p$-Kurven auf den Druck $p = O$, so lassen sich die in Tabelle 8 angegebenen Dampfdichten bei der Versuchs-

temperatur und 760 mm Hg berechnen. Die Temperaturabhängigkeit der Dampfdichten ist in Tabelle 9 angegeben. Aus den Zahlen der bei 20° angegebenen Dampfdichten der Tabelle 8, die durch drei voneinander unabhängige Versuche ausgeführt worden sind, folgt, daß sie sich auf 0,75 % bestimmen lassen.

Tabelle 8.

Adsorptiv	Mole/cm³ 760 mm Hg. 20°C	Mittelwert
C_6H_6	$4{,}16 \cdot 10^{-5}$ 4,14 4,17	$4{,}16 \cdot 10^{-5}$
C_6H_{14}	$4{,}05 \cdot 10^{-5}$ 4,02 4,04	$4{,}04 \cdot 10^{-5}$
CH_3COCH_3	$4{,}09 \cdot 10^{-5}$	$4{,}09 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 9.

Adsorptiv	t°C	Mole/cm³	Molvolumen
C_6H_6	10° 15° 20° 25° 30°	$4{,}32 \cdot 10^{-5}$ 4,23 · 4,16 4,07 3,99	23146 23621 24096 24580 25055
C_6H_{14}	10° 15° 20° 25° 30°	$4{,}21 \cdot 10^{-5}$ 4,12 4,04 3,96 3,89	23783 24272 24752 25233 25723

Die Ausführungen in dem folgenden Kapitel legen gleichfalls dar, mit welcher Genauigkeit die Versuche dieses Kapitels ausgeführt worden sind. Das hier beschriebene Verfahren der Dampfdichtebestimmung besitzt den Vorteil, daß das Adsorptiv, das nach der üblichen Methode mit Natrium behandelt und im Vakuum destilliert worden ist, mit der Luft überhaupt nicht in Berührung kommt.

Die Dampfdichte von Benzol wurde in einem weiteren Versuch bestimmt, bei dem die kondensierte Benzolmenge durch Wägung festgestellt wurde. An Stelle der Kapillare K wurde die daneben gezeichnete Glaskugel R mit dem dünnen Rohr M und dem Schliff

L angesetzt und nach der Kondensation zugeschmolzen. Als Dampfdichte wurde bei 20° und 760 mm Hg der Wert $4{,}02 \cdot 10^{-5}$ gefunden. Dieser gegenüber den anderen Bestimmungen um 3,4 % kleinere Wert ergibt nach Umrechnung auf die Temperatur 0° einen größeren Wert als 22414 für das Molvolumen, während ein kleinerer Wert zu erwarten ist, wie es auch aus den in Tabelle 9 angegebenen Werten folgt. Die graphische Extrapolation ergibt bei 0° die Zahl 22220. Die Bestimmungen nach dem letzten Verfahren müssen mit einer geeigneteren Apparatur wiederholt werden. Eine Fehlerquelle kann beim Abschmelzen des mit Flüssigkeit gefüllten Glaskolbens eingetreten sein. Wahrscheinlicher ist es jedoch, daß der Fehler bei der Zertrümmerung des Kölbchens zur Bestimmung seines leeren Gewichts sich eingeschlichen hat.

Beim N_2O und C_3H_8 sind die adsorbierten Gasmengen ohne Anwendung eines Gasgesetzes — das Verfahren ist an anderer Stelle[6]) beschrieben — als Volumina bei der Versuchstemperatur und 760 mm Hg angegeben, da die Abhängigkeit der $p \cdot v$-Werte einer bekannten Gasmenge von Druck und Temperatur nicht gemessen worden ist und in der zur Verfügung stehenden Literatur derartige Messungen nicht gefunden worden sind. Sollten sie später beschafft werden können, so können die in den Tabellen als Volumina angegebenen adsorbierten Mengen auf Mol und die Drucke in Moldichten umgerechnet werden. Da die adsorbierten N_2O- und C_3H_8-Mengen, vor allem bei kleinen Drucken, gering sind und ihre $p \cdot v/p$-Kurven in großer Annäherung parallel zur Druckachse verlaufen, so ist die Umrechnung der adsorbierten Mengen auf Mol und der Drucke in Moldichten mit Hilfe des idealen Gasgesetzes als statthaft zu betrachten.

Meßgenauigkeit.

Während schon geringe Mengen poröser Adsorbentien große Oberflächen besitzen und infolgedessen das tote Volumen im Adsorptionsgefäß gering ist, liegen die Verhältnisse bei Verwendung von Adsorptionspulvern aus kompakten Materialien sehr viel ungünstiger, vor allem dann, wenn die Pulver unter N_2 hergestellt werden, um die Adsorptionsmessungen an Oberflächen von einwandfreier Beschaffenheit auszuführen. Hier müssen große Adsorbensmengen verwandt werden, um eine Adsorption überhaupt messen zu können. Da das Volumen des Adsorbenspulvers als groß in Kauf genommen werden muß, kommt ein Fehler in der Druckbestimmung um so mehr zur Geltung, je größer das Volumen der Meßvorrichtung und das tote Volumen im Adsorptionsgefäß ist. Es ist auf Seite 4 schon darauf hingewiesen worden, daß die Werte der Volumina der Meßvorrichtung, die nach zwei voneinander unabhängigen Verfahren gemessen wurden, gut übereinstimmten. Darauf weisen auch die Tabellen 2 und 3 hin. Für die Richtigkeit des Volumens des Adsorptionsgefäßes spricht der N_2-Blindversuch der Tabelle 4. Bei der Diskussion der N_2-Messungen

wird gezeigt, daß ein richtiger Wert für das spez. Gewicht verwandt worden ist. Es ist weiter erforderlich, die Genauigkeit darzulegen, mit welcher die Molmengen y nach der Gleichung

$$y : m = (p_y \cdot v_y) : (p_y \cdot v_m)$$

berechnet werden können. Die in der vierten Kolonne der Tabelle 10 angegebenen berechneten C_6H_{14}-Werte stimmen mit dem in der fünften Kolonne angeführten gemessenen C_6H_{14}-Wert sehr gut überein.

Tabelle 10.

m	$p_y \cdot v_y$	$p_y \cdot v_m$	y_{ber}	y_{gem}
$2{,}973 \cdot 10^{-4}$	5426	5520	$2{,}922 \cdot 10^{-4}$	$2{,}916 \cdot 10^{-4}$
	5454	5545	2,924	
	5455	5560	2,917	
	5462	5570	2,915	
	5486	5585	2,921	

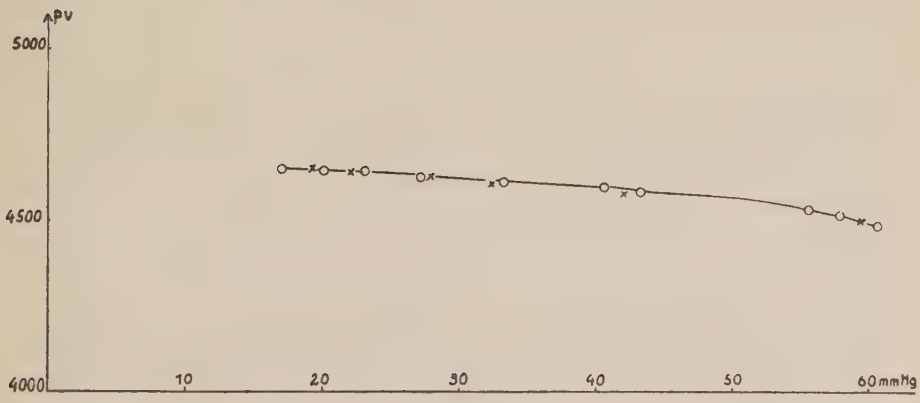


Fig. 6.

Dasselbe Bild geben weitere Berechnungen auf Grund der Tabellen 5 und 6. Diese Übereinstimmung ist gleichzeitig als Nachweis anzusehen, daß die Kondensation der Gasmengen exakt ausgeführt ist. Einen anschaulichen Nachweis erbringt die Figur 6, in der die gemessenen $p \cdot v$-Werte der ersten Benzolmenge bei 20° als o eingetragen sind, während die nach der eben erwähnten Formel berechneten $p_y \cdot v_m$-Werte der zweiten Gasmenge als × dargestellt sind. Aus der Lage dieser Punkte zueinander folgt die Brauchbarkeit des Verfahrens.

Wichtig ist vor allem die Frage, welche adsorbierten Mengen oder, da die Oberfläche des Pulvers nach der radioaktiven Me-

thode[9]) zu $11{,}07 \cdot 10^6$ cm² bestimmt wurde, welcher Bruchteil der Bedeckung der Oberfläche mit einer monomolekularen Schicht gemessen werden kann. Macht man die Annahmen, daß das Volumen auf 0,1 cm³ genau bestimmt, die Temperatur auf 0,1 ° genau gemessen und der Druck mit dem Mac Leod auf 0,0036 mm Hg und mit dem Manometer auf 0,1 mm Hg festgestellt werden können, so kann eine Gasmenge bei dem größten ihr in der Versuchsapparatur zur Verfügung stehenden Volumen auf ± 0,0029 cm³ bzw. ± 0,079 cm³ festgestellt werden. Da die adsorbierten Mengen sich als Differenz zweier Zahlen, von denen jede mit diesem Fehler behaftet ist, ergeben, so kann die Streuung der Meßpunkte doppelt so groß sein, also ± 0,0058 bzw. ± 0,16 cm³ betragen. Aus der Tabelle 4 und dem Blindversuch der Figur 2 folgt, daß bei geringen Drucken die adsorbierten Mengen auf ± 0,002 cm³ genau bestimmt werden können, während die Manometermessungen ergeben, daß Fehler von ± 0,075 cm³ eintreten können. Ein Vergleich dieser Zahlen zeigt, daß die experimentell ermittelten Fehler kleiner sind als die berechneten. Den folgenden Ausführungen liegen die größeren Zahlenwerte zu Grunde, um die Meßgenauigkeit unter ungünstigen Verhältnissen anzugeben. Berechnet man den Durchmesser der Adsorptivmoleküle nach der Formel

$$d = \sqrt[3]{\frac{M}{s}} \cdot 1{,}326 \cdot 10^{-8} \text{ cm},$$

in der M das Molekulargewicht, s die Dichte im flüssigen Zustande und $1{,}326 \cdot 10^{-8}$ ein Zahlenfaktor ist, der die Anordnung der Moleküle in dichtester Kugelpackung charakterisiert, und nimmt man an, daß jedes adsorbierte Molekül eine Fläche von d^2 beansprucht, so läßt sich bei Druckmessungen mit dem Mac Leod für N_2 eine Bedeckung der Oberfläche zu 0,0050 % und bei den Manometermessungen zu 0,14 % feststellen. Für die Dichte des Stickstoffs wurde der Wert im kritischen Punkt benutzt, während die Dichte bei der Temperatur —208 ° eine doppelt so große Meßgenauigkeit liefert. Bei den Hexanmessungen lauten die Zahlen 0,0058 % bzw. 0,16 %. Die Zahlenangaben der Tabelle 14 für N_2O weisen darauf hin, daß die Meßgenauigkeit unter zu ungünstigen Bedingungen berechnet worden ist.

Versuchsergebnisse.

Versuche mit N_2.

Umfangreiche Untersuchungen über die Adsorption von N_2 an Bleichloridkugeln[4]) wiesen bei geringen Drucken auf eine schwach ausgeprägte Adsorption hin, während die Adsorption bei großen Drucken so gering war, daß sie bei einer Änderung des spezifischen Gewichtes, die innerhalb der Meßgenauigkeit lag, gleich null gemacht werden konnte. Dasselbe Ergebnis zeigten die N_2-Adsorptionsmessungen an dem aus kompaktem Salz gewonnenen und in dieser Abhandlung verwandten Pulver. Die N_2-Adsorptionsmessungen sind in den Figuren 7, 8 und 9 in verschieden gro-

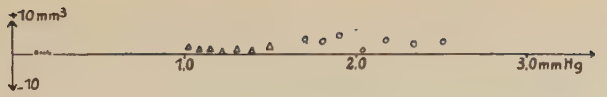


Fig. 7.

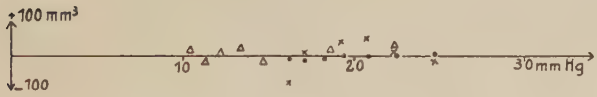


Fig. 8.

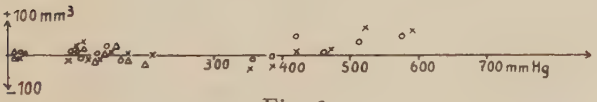


Fig. 9.

ßem Maßstab dargestellt. Nach einem dreitägigen Evakuieren ist ein Versuch angestellt worden, dessen Meßpunkte als o eingezeichnet sind. Darauf wurde der Schliff S_7 (Fig. 4) des Adsorptionsgefäßes abgeschmolzen und das neue Volumen so gewählt, daß die adsorbierte N_2-Menge dieselbe war, die Meßpunkte demnach mit denen des Adsorptionsversuches vor dem Abschmelzen in demselben Streubereich lagen. Durch weitere als o, Δ und $\times$ bezeichnete Messungen wurden diese Ergebnisse reproduziert. Während die Meßpunkte in Figur 7 auf Grund ihrer systematischen Lage auf eine wenn auch schwache Adsorption hinweisen, folgt aus den Adsorptionsmessungen in den Druckbereichen, die durch die Figuren 8 und 9 dargestellt sind, einwandfrei, daß eine Adsorption von N_2 nicht meßbar ist. In Figur 8 sind die Druckmessungen sowohl mit dem Mac Leod wie mit dem Manometer angestellt worden. Man sieht, daß die mit dem Mac Leod aufgenommenen und als ● bezeichneten Meßpunkte eine viel geringere Streuung aufweisen als die Manometermessungen, die durch $\times$ dargestellt sind. Man könnte geneigt sein, aus der systematischen Lage der Meßpunkte bei geringen Drucken zu folgern, daß eine geringe N_2-Adsorption vorhanden ist. Berücksichtigt man jedoch, daß die in die Apparatur eingeleitete Gasmenge unter den auf Seite 20 genannten Bedingungen auf $\pm$ 5,8 mm³ bestimmt werden kann, so folgt daraus, daß eine Adsorption unwahrscheinlich ist. Immerhin ist der systematische Gang in der Lage der Meßpunkte eigenartig. Bemerkt werden soll, daß der Fehler in der spez. Gew.-Bestimmung nicht so groß sein kann, daß die Meßpunkte um die Druckachse streuen. Nimmt man an, daß die Höhe der Quecksilbersäule bei den Druckmessungen sowohl vor wie auch nach dem Ausgleich der Gasmenge ins Adsorptionsgefäß um 0,1 mm zu groß bestimmt worden ist, so ergibt sich, daß statt einer positiven Adsorption von 4,1 bzw. 3,5 mm³ Werte von +1,8 bzw. —0,7 mm³

für die adsorbierten Gasmengen erhalten werden; es handelt sich bei diesem Beispiel um zwei willkürlich herausgegriffene Messungen. Setzt man die Dicke des Adsorptionsraumes gleich einem Moleküldurchmesser an, so sind in ihm bei 1 mm Hg $2{,}3 \cdot 10^{16}$ Moleküle vorhanden, während die Adsorption von $5{,}0 \cdot 10^{16}$ Molekülen bei diesem Druck und 20° gerade noch hätte gemessen werden können. Diese Zahlen sind miteinander vergleichbar. Die praktisch nicht meßbare Adsorption von N_2 berechtigt uns, die N_2-Messungen als Bezugskurve für die anderen Adsorptive zu benutzen, so daß der Verlauf der anderen Adsorptionsisothermen in quantitativer Hinsicht sichergestellt ist, zumal beim N_2 eine Abweichung vom idealen Gasgesetz auch bei großen Drucken kleiner ist als die Versuchsfehler betragen.

Versuche mit N_2O.

Die Messungen mit N_2O sollen darlegen, ob die Adsorption dieses Gases wie die von N_2 gleichfalls gering ist, obwohl der Siedepunkt dieses Gases um 95,8° höher als der des N_2 liegt. Ein weiterer Grund für die Ausführung der N_2O-Messungen ist darin zu sehen, daß ein Vergleich mit den N_2O-Messungen an $PbCl_2$-Kugeln vorgenommen werden konnte. Wie aus Figur 10 ersicht-

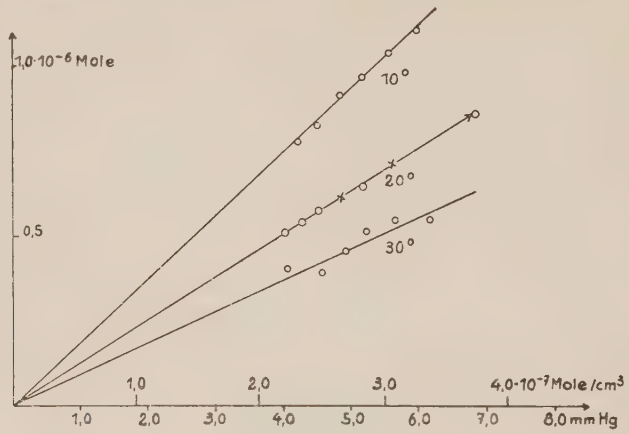


Fig. 10.

lich ist, lassen sich durch die Meßpunkte der bei 10°, 20° und 30° und in dem Druckbereich 4 bis 7 mm Hg ausgeführten Versuche durch den Nullpunkt gehende gerade Linien ziehen. Die bei 20° und in dem Druckbereich 200 bis 300 mm Hg angestellten Messungen liegen auf der Verlängerung der in Fig. 10 gezeichneten 20°-Isotherme. Aus den in Tabelle 11 wiedergegebenen Messungen ist zu ersehen, daß die x/n-Werte als konstant anzusehen sind und daß vor allem die bei kleinen und großen Drucken angestellten Messungen innerhalb der Versuchsfehler dieselben x/n-Werte lie-

fern. Da die Adsorptionsgleichgewichte sich schnell ausbildeten und bei fallendem und steigendem Druck als gleich gefunden wurden, können wir auf eine reine Adsorption schließen. Eingehende Messungen mit N_2O wurden nicht ausgeführt, weil bei der geringen Adsorption Versuchsfehler stark zur Geltung kommen. Bemerkt soll noch werden, daß die 30°-N_2O-Isotherme nach den C_3H_8- und C_6H_{14}-Messungen aufgenommen worden ist.

Tabelle 11.

t	p in mm Hg	n Mole/cm³·10⁷	$\frac{p \cdot v}{760} \cdot 10^3$	adsorb. Menge x · 10⁶ Mole	$\frac{x}{n}$
10°	4,274	2,355	18	0,7794	3,31
	4,524	2,493	19	0,8270	3,32
	4,845	2,669	21	0,9179	3,44
	5,175	2,851	22	0,9699	3,40
	5,570	3,069	24	1,0391	3,38
	6,032	3,324	25	1,1032	3,31
20°	4,051	2,232	12	0,5099	2,29
	4,295	2,367	13	0,5392	2,28
	4,549	2,507	14	0,5810	2,31
	4,875	2,686	15	0,6145	2,29
	5,208	2,869	15,5	0,6437	2,25
	5,604	3,088	17	0,7148	2,31
	6,709	3,697	21	0,8569	2,32
	194,8	107,3	618	25,832	2,40
	231,3	127,5	716	29,929	2,35
	257,5	141,9	790	33,022	2,32
	286,3	157,8	882	36,868	2,33
30°	4,091	2,254	10	0,4089	1,82
	4,602	2,536	10	0,4089	1,54
	4,938	2,721	11	0,4496	1,65
	5,262	2,899	13	0,5225	1,80
	5,660	3,119	14	0,5580	1,79
	6,194	3,388	13,5	0,5468	1,61
		(Wiederholungsmessung)			
20°	4,875	2,686	15	0,6145	2,29
	5,208	2,869	15,5	0,6437	2,25
	5,604	3,088	17	0,7148	2,31
	231,3	127,5	716	29,929	2,35
	257,5	141,9	790	33,022	2,32

Versuche mit C_3H_8.

Aussichtsvoller ist ein Vergleich der C_3H_8-Adsorptionsmessungen an Bleichloridkugeln und am Bleichloridpulver, da wegen der stärkeren Adsorption die Versuchsfehler weniger zur Geltung

kommen. Die 10^0-, 20^0- und 30^0-Versuche bis zu Drucken von 9 mm Hg sind in der Figur 11 dargestellt. Durch die Meßpunkte lassen sich durch den Nullpunkt gehende Graden zeichnen. Umfangreiche Messungen wurden bei 20^0 vorgenommen, um einen überzeugenden Nachweis für den geradlinigen Verlauf zu liefern. Die als × bezeichneten Meßpunkte wurden nach Aufnahme der C_6H_{14}-Messungen wiederholt, wiesen auf die ausgezeichnete Reproduzierbarkeit hin und lassen den Schluß zu, daß die Oberflächenbeschaffenheit inbezug auf die Adsorption von C_3H_8 sich nicht geändert hat, trotzdem inzwischen Umlagerungsvorgänge in der Oberfläche hätten stattfinden können. Während die bei 20^0 in dem Druckbereich 30 bis 90 mm Hg aufgenommenen Meßpunkte auf einer Geraden derselben Neigung liegen, setzt bei höheren Drucken eine gegen die Druckachse konkave Krümmung der Isotherme ein, die auch bei der 10^0-Isotherme vorhanden ist. Die in der letzten Kolonne der Tabelle 12 angegebenen x/n-Werte bringen den geradlinigen Anfangsverlauf und die Krümmung in den Isothermen zum Ausdruck.

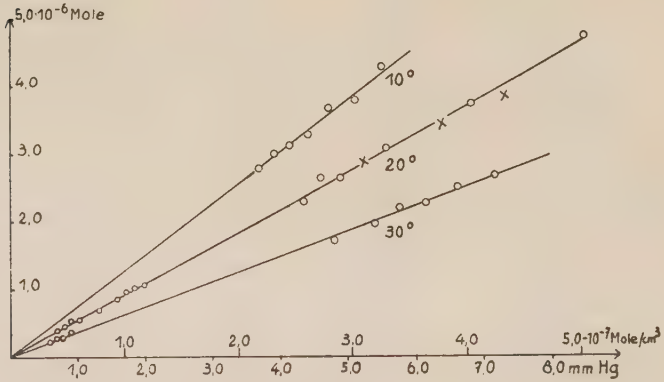


Fig. 11.

Tabelle 12.

t	p in mm Hg	n Mole/cm³ · 10⁷	$\frac{p \cdot v}{760} \cdot 10^3$	adsorb. Menge x · 10⁶ Mole	$\frac{x}{n}$
10°	3,695	2,191	60	2,7833	12,7
	3,915	2,322	64	3,0075	12,9
	4,141	2,456	67	3,1196	12,7
	4,433	2,629	70	3,2877	12,5
	4,722	2,800	80	3,7127	13,2
	5,081	3,013	81	3,7967	12,6
	5,483	3,251	92	4,2777	13,1
	90,7	53,785	1288	60,150	11,2
	98,7	58,529	1397	65,240	11,1
	107,2	63,570	1550	72,385	11,4
	119,2	70,686	1631	76,168	11,8
	132,3	78,454	1765	82,426	10,5
	149,4	88,594	1905	88,964	10,0
	171,6	101,76	2113	98,677	9,65
20°	0,692	0,4104	9	0,3879	9,47
	0,790	0,4685	10	0,4645	9,91
	0,849	0,5035	11,5	0,5232	10,4
	0,918	0,5444	12	0,5502	10,1
	1,336	0,7923	16	0,7036	9,0
	1,495	0,8865	20	0,9065	10,1
	1,605	0,9518	19	0,8479	8,92
	1,710	1,0140	21	0,9516	9,41
	1,839	1,0905	23	1,0238	9,4
	1,990	1,1801	24	1,0599	9,0
	2,191	1,2993	29	1,2899	9,92
	4,352	2,5807	50	2,2640	8,77
	4,878	2,8927	58	2,6338	9,10
	5,570	3,3030	68	3,0758	9,31
	8,470	5,0227	105	4,7355	9,44
	37,3	22,119	381	17,183	7,80
	40,6	24,076	427	19,258	8,00
	44,2	26,211	449	20,250	7,76
	49,0	29,057	546	24,625	8,45
	54,4	32,259	600	27,060	8,40
	61,3	36,351	688	31,027	8,54
	70,4	41,747	790	35,629	8,54
	85,1	50,464	989	44,604	8,86
	226,5	134,32	2180	98,318	7,33
	246,8	146,35	2290	103,28	7,07
	268,4	159,16	2460	110,95	7,00
	298,5	177,01	2590	116,81	6,62
	331,8	196,76	2670	120,42	6,09
	375,2	222,49	2800	126,28	5,68

Tabelle 12 (Forts.).

t	p in mm Hg	n Mole/cm³ · 10⁷	$\frac{p \cdot v}{760} \cdot 10^3$	adsorb. Menge x · 10⁶ Mole	$\frac{x}{n}$
30°	0,608	0,3605	5	0,2267	6,3
	0,681	0,4038	7	0,3008	7,44
	0,781	0,4631	6	0,2790	6,02
	0,906	0,5373	8	0,3662	6,81
	4,820	2,8583	39	1,7048	5,96
	5,772	3,4228	51	2,2149	6,46
	6,156	3,6523	52	2,2716	6,39
		(Wiederholungsmessung)			
20°	5,220	3,0955	64	2,8774	9,31
	6,383	3,7851	76	3,4275	9,06
	6,830	4,0502	83	3,7433	9,23
	7,295	4,3259	85	3,8335	8,85
	8,470	5,0227	105	4,7355	9,44

Versuche mit C_6H_{14}.

Umfangreiche Messungen sind mit Hexan ausgeführt worden, da wegen des hohen Siedepunktes eine starke Adsorption zu erwarten ist. Die bei 10°, 15°, 20°, 25° und 30° ausgeführten Versuche sind in der Tabelle 13 wiedergegeben; in Figur 12 werden die Messungen bis zu einem Druck von 0,9 mm Hg und in Figur 13 der ganze Verlauf der Isothermen dargestellt. Auch hier wurde besondere Sorgfalt auf die Aufnahme der 20°-Isotherme gelegt. Die × stellen die Meßpunkte eines Wiederholungsversuches dar und lassen auf eine ausgezeichnete Reproduzierbarkeit der Messungen schließen. Die Adsorptionsgleichgewichte stellten sich augenblicklich ein und änderten sich auch nach Ablauf mehrerer Stunden nicht.

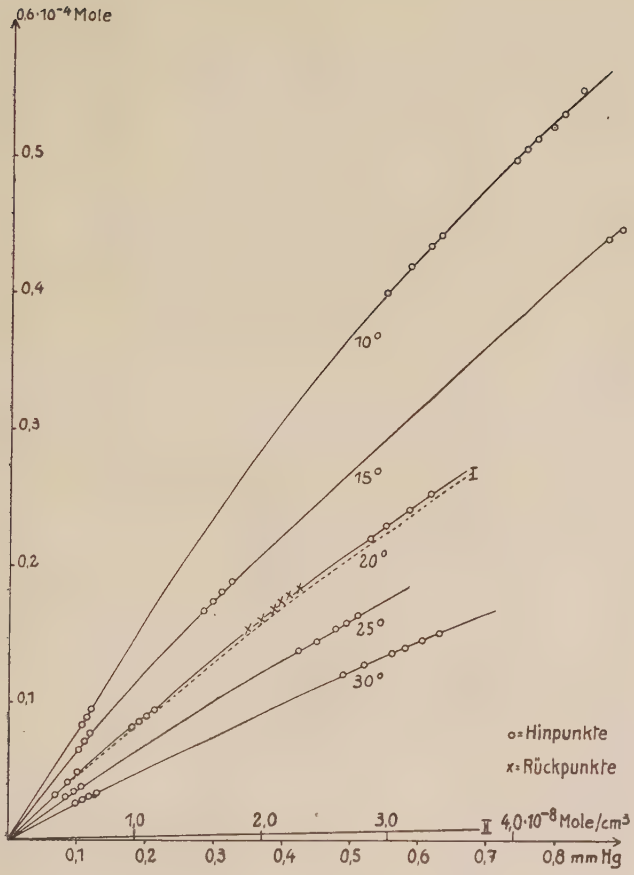

0,6·10⁻⁴ Mole
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
10°
15°
20°
25°
30°
I
o = Hinpunkte
x = Rückpunkte
1,0
2,0
3,0
II
4,0·10⁻⁸ Mole/cm³
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8 mm Hg

Fig. 12.

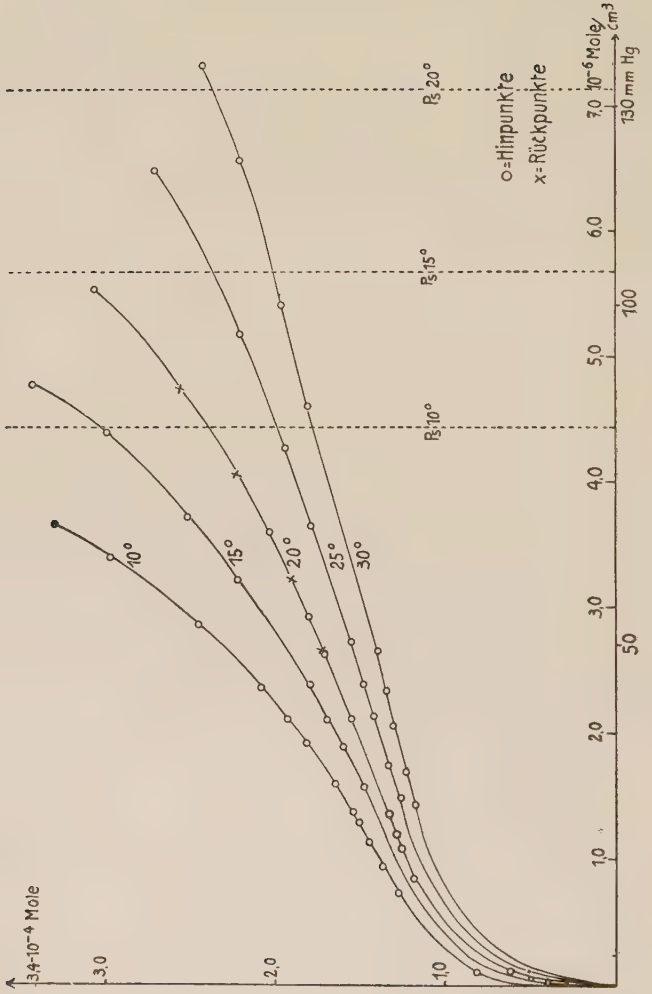

3,4·10⁻⁴ Mole
3,0
2,0
1,0
10°
15°
20°
25°
30°
B_3 10°
B_3 15°
B_3 20°
o=Hinpunkte
x=Rückpunkte
1,0
2,0
3,0
50
4,0
5,0
100
6,0
7,0 10⁻⁶ Mole/cm³
130 mm Hg

Fig. 13.

Tabelle 13.

t	p in mm Hg	n Mole/cm³ · 10⁸	x Mole · 10⁴	$\frac{x}{n}$
10°	0,105	0,5670	0,0835	1,47 · 10³
	0,106	0,5724	0,0869	1,52
	0,110	0,5940	0,0938	1,57
	0,551	2,9754	0,403	1,36
	0,586	3,1644	0,424	1,34
	0,613	3,3102	0,438	1,33
	0,627	3,3858	0,446	1,32
	1,600	8,6400	0,753	0,87
	1,800	9,7200	0,786	0,81
	2,062	11,1348	0,824	0,74
	13,5	72,90	1,282	0,176
	14,5	78,3	1,397	0,178
	17,3	93,42	1,377	0,148
	21,2	114,48	1,457	0,128
	24,0	129,60	1,510	0,117
	25,3	136,62	1,536	0,113
	29,4	158,76	1,656	0,104
	35,3	190,62	1,827	0,096
	36,2	195,48	1,837	0,093
	39,1	211,14	1,945	0,090
	43,6	235,44	2,106	0,094
	53,0	286,20	2,460	0,086
	63,2	341,28	2,980	0,087
	67,9	366,66	3,310	0,091
15°	0,106	0,5724	0,0684	1,19
	0,113	0,6102	0,0723	1,19
	0,121	0,6534	0,0765	1,17
	0,285	1,5390	0,168	1,09
	0,297	1,6039	0,175	1,09
	0,310	1,6740	0,182	1,08
	0,325	1,7550	0,190	1,08
	0,877	4,7358	0,444	0,94
	0,949	5,1246	0,472	0,92
	1,040	5,6160	0,502	0,89
	24,8	133,92	1,361	0,101
	28,9	156,06	1,470	0,094
	35,0	189,00	1,592	0,084
	38,9	210,06	1,690	0,080
	44,0	237,60	1,788	0,075
	59,4	320,76	2,230	0,070
	68,9	372,06	2,520	0,068
	81,3	439,02	2,990	0,068
	88,2	476,28	3,450	0,070
	94,4	509,76	4,210	0,082

Tabelle 13 (Forts.).

t	p in mm Hg	n Mole/cm³ · 10⁸	x Mole · 10⁴	$\frac{x}{n}$
20°	0,0704	0,3802	0,0328	0,86 · 10³
	0,0732	0,3953	0,0344	0,87
	0,0761	0,4320	0,0380	0,88
	0,0851	0,4595	0,0421	0,92
	0,0886	0,4784	0,0440	0,90
	0,0931	0,5027	0,0460	0,91
	0,0981	0,5297	0,0482	0,91
	0,181	0,9774	0,0822	0,84
	0,189	1,0206	0,0862	0,84
	0,199	1,0746	0,0904	0,84
	0,205	1,1070	0,0926	0,83
	0,210	1,1340	0,0951	0,84
	1,793	9,6822	0,5801	0,60
	1,854	10,012	0,5950	0,59
	2,005	10,827	0,6199	0,57
	2,085	11,259	0,6339	0,56
	2,181	11,777	0,6482	0,55
	2,287	12,350	0,6638	0,54
	2,890	15,606	0,7399	0,47
	3,153	17,026	0,7660	0,45
	3,477	18,776	0,7983	0,43
	3,678	19,861	0,8130	0,41
	3,889	21,001	0,8326	0,40
	15,6	84,24	1,195	0,141
	18,4	99,36	1,219	0,123
	20,1	108,54	1,266	0,177
	22,4	119,88	1,291	0,108
	24,9	134,46	1,332	0,099
	27,3	147,42	1,373	0,095
	28,1	151,74	1,431	0,093
	32,0	172,80	1,462	0,084
	35,3	190,62	1,505	0,079
	38,9	210,06	1,562	0,074
	42,1	227,34	1,610	0,071
	43,5	234,90	1,634	0,070
	45,6	246,24	1,682	0,068
	49,3	266,22	1,729	0,065
	54,3	293,22	1,823	0,062
	59,8	322,92	1,912	0,059
	66,7	360,18	2,044	0,057
	75,1	405,54	2,248	0,055
	87,6	473,04	2,573	0,054

Tabelle 13 (Forts.).

t	p in mm Hg	n Mole/cm³ · 10⁸	x Mole · 10⁴	$\frac{x}{n}$
25°	0,0862	0,4655	0,0319	0,68 · 10³
	0,0908	0,4903	0,0336	0,68
	0,103	0,5562	0,0372	0,67
	0,0968	0,5227	0,0353	0,68
	0,424	2,2896	0,139	0,61
	0,449	2,4246	0,146	0,60
	0,477	2,5758	0,155	0,60
	0,492	2,6568	0,159	0,60
	0,508	2,7432	0,165	0,59
	1,698	9,1638	0,466	0,51
	1,601	10,265	0,502	0,49
	2,158	11,653	0,545	0,47
	27,5	148,50	1,277	0,086
	32,3	174,42	1,345	0,077
	39,5	213,30	1,417	0,067
	44,1	238,14	1,486	0,062
	50,3	271,62	1,546	0,057
	67,4	363,96	1,799	0,050
	79,1	427,14	1,951	0,046
	95,7	516,78	2,215	0,043
	119,9	647,46	2,728	0,042
30°	0,102	0,5508	0,0270	0,49
	0,108	0,5832	0,0286	0,49
	0,116	0,6264	0,0306	0,49
	0,125	0,6750	0,0326	0,48
	0,490	2,6460	0,120	0,45
	0,521	2,8134	0,128	0,46
	0,560	3,0240	0,136	0,45
	0,581	3,1374	0,141	0,45
	0,603	3,2563	0,146	0,45
	0,632	3,4128	0,153	0,45
	26,6	143,64	1,171	0,081
	31,1	167,94	1,255	0,075
	38,0	205,20	1,317	0,064
	42,8	231,12	1,348	0,058
	48,9	264,06	1,405	0,055
	85,0	459,00	1,811	0,039
	99,8	538,92	1,967	0,037
	121,4	655,56	2,224	0,034
	135,5	731,70	2,435	0,033
	152,4	822,96	2,731	0,033

Tabelle 13 (Forts.).

t	p in mm Hg	n Mole/cm³ · 10⁸	x Mole · 10⁴	$\frac{x}{n}$
		(Wiederholungsmessung)		
20°	0,350	1,8900	0,155	0,82 · 10³
	0,367	1,8918	0,162	0,82
	0,386	2,0844	0,171	0,82
	0,395	2,1330	0,175	0,82
	0,408	2,2032	0,179	0,81
	0,422	2,2788	0,185	0,81
	49,3	266,22	1,732	0,065
	54,3	293,22	1,823	0,062
	59,8	322,92	1,912	0,059
	66,7	360,18	2,044	0,057
	75,1	405,54	2,243	0,055

Aus der Lage der bei kleineren Drucken als 0,1 mm Hg aufgenommenen Meßpunkte kann man mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit auf einen linearen Anfangsverlauf der Isothermen schließen. Diese Frage ist durch weitere Messungen mit einem geeigneteren Mac Leod zu entscheiden. Berücksichtigt man den experimentell nachgewiesenen geradlinigen Anfangsverlauf bei den C_3H_8- und N_2O-Versuchen, so ist er auch beim Hexan als vorhanden anzunehmen. In dem anschließenden Druckbereich nehmen die Isothermen, wie es in den Figuren 12 und 13 eindeutig zum Ausdruck kommt, einen gekrümmten Verlauf an — die Krümmung ist um so ausgeprägter, je tiefer die Versuchstemperatur ist —, verlaufen dann wieder geradlinig und steigen bei einer gewissen Annäherung an den Sättigungsdruck immer stärker an.

Versuche mit C_6H_6.

Es war beabsichtigt, mit Benzol und Äther Messungen von demselben Umfang wie beim Hexan anzustellen. Dieser Plan mußte aufgegeben werden, da während der Benzolmessungen die Kugel des Ventils a des Adsorptionsgefäßes gegen die Meßvorrichtung nicht vakuumdicht abschloß. Allem Anschein nach trat diese Undichtigkeit nach der Aufnahme der 20° Adsorptionsisotherme auf, deren Anfangsverlauf in Figur 14 und deren Gesamtverlauf in Figur 15 angeführt ist. Aus der Figur 14 ist zu ersehen, daß die Krümmung entsprechend dem höheren Siedepunkte schon bei Drucken einsetzt, die mit dem zur Verfügung stehenden Mac Leod nicht mehr gemessen werden konnten. Ebenso wie beim Hexan folgt auf den gekrümmten Teil der Isotherme ein geradliniger Verlauf, an den sich bei einer gewissen Annäherung an den Sättigungsdruck ein immer steilerer Verlauf anschließt. In Figur 15 sind weiter die 25°- und 30°-Isothermen bei großen Drucken auf-

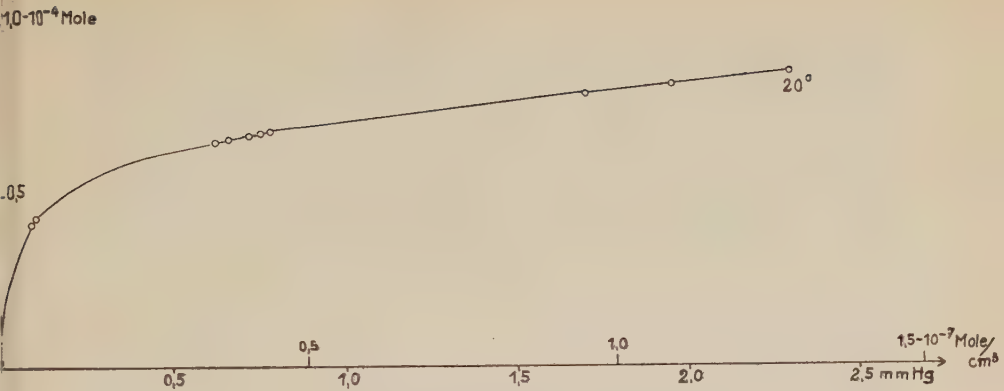

1,0·10⁻⁶ Mole
20°
0,5
0,5
1,0
1,5·10⁻⁷ Mole/cm³
0,5
1,0
1,5
2,0
2,5 mm Hg

Fig. 14.

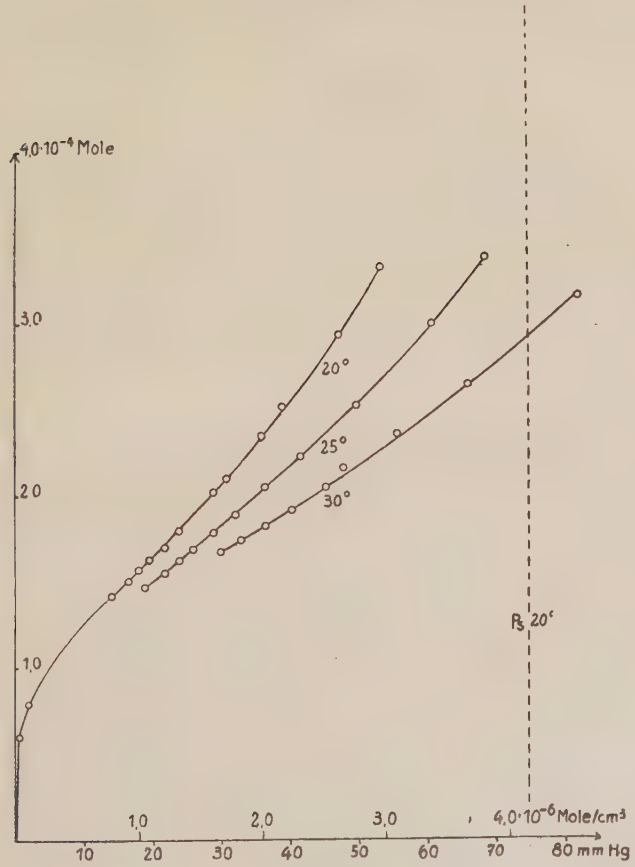

4,0·10⁻⁶ Mole
3,0
2,0
1,0
20°
25°
30°
P₂ 20°
1,0
2,0
3,0
4,0·10⁻⁶ Mole/cm³
10
20
30
40
50
60
70
80 mm Hg

Fig. 15.

genommen. Ihr wahrer Verlauf wird sich von denen in der Figur wiedergegebenen nur wenig unterscheiden, da bei einer beschleunigten Ausführung der Messungen die Undichtigkeit nur einen geringen Fehler hervorrief. Weshalb auf die Wiedergabe dieser Isothermen Wert gelegt wird, wird die Diskussion zeigen. Als bei einem weiteren Versuch das Ventil sehr stark angezogen wurde, um die Undichtigkeit gering zu machen, wurde der Federungskörper so stark beschädigt, daß er undicht wurde und das in einer langwierigen Arbeit erzeugte Adsorbens infolge Berührung mit der Luft nicht mehr als einwandfrei zu betrachten war. Nach dem Einbau eines neuen Federungskörpers hätte die Meßvorrichtung neu auskalibriert werden müssen. Es ist zweckmäßig, durch Einbau eines weiteren Ventils sich vor derartigen Zufälligkeiten zu schützen, wie es auch auf Seite 4 betont worden ist. Immerhin haben die C_6H_6-Messungen die Verhältnisse bei der Adsorption von C_6H_6 in qualitativer Hinsicht aufgeklärt und legen dar, unter welchen Bedingungen weitere Versuche mit diesem Adsorptiv anzustellen sind.

Diskussion.

Da das Adsorptionsgleichgewicht sich schnell einstellt und als dasselbe gefunden wird, gleichgültig, ob die Adsorption bei fallendem oder steigendem Druck beobachtet wird, können wir schließen, daß die Gasbindung von N_2, N_2O, C_3H_8, C_6H_{14} und C_6H_6 als eine reine Adsorption zu betrachten ist. Die Wiederholung der Aufnahme einer Adsorptionsisotherme nach einer längeren Zeit, wobei in der Zwischenzeit Messungen mit anderen Adsorptiven ausgeführt worden sind, hat denselben Verlauf ergeben, während bei einer Chemosorption ein tieferer Verlauf hätte gefunden werden müssen.

Um den in dieser Abhandlung gefundenen Verlauf der Adsorptionsisothermen zu erklären, nehmen wir an, daß die Oberfläche des Bleichloridpulvers auf Grund ihrer Herstellungsweise mit einer merklichen Zahl von Gitterstörungen bedeckt ist, während die von F. Durau und G. Tschoepe erzeugten Bleichloridkugeln gleichfalls in Einklang mit ihrer Erzeugungsweise eine gleichmäßigere Oberflächenstruktur besitzen.

Bekanntlich zeichnen sich die Gitterstörungen durch ein höheres Adsorptionspotential als die übrigen Teile der Oberfläche aus und werden zuerst von dem Adsorptiv bedeckt, während die übrige Fläche nur eine geringe Adsorption aufweist; umgekehrt wird bei größeren Drucken nur eine Adsorption an der gleichmäßigen Oberfläche vorhanden sein, da die Gitterstörungen sich schon bei geringeren Drucken mit Adsorptivmolekülen bedeckt haben. Demnach ist der Verlauf der Absorptionsisothermen als das Ergebnis der Adsorption an den Gitterstörungen und an der als gleichmäßig anzusehenden Restoberfläche zu betrachten. Der Nachweis für die Richtigkeit dieser Vorstellung ist darin zu erblicken, daß die

zweiten linear verlaufenden Teile der C_6H_{14}-Isothermen sich in einem Punkte auf der Ordinatenachse schneiden, wie es die Figur 16 darstellt. Wir müssen daraus schließen, daß die Zahl der Gitterstörungen für den untersuchten Temperaturbereich — um die Oberflächenbeschaffenheit durch Erwärmen und Abkühlen nicht zu verändern, ist der Temperaturbereich, in dem die Isothermen aufgenommen worden sind, mit Absicht als sehr klein gewählt worden — als konstant anzusehen ist. Dieser Schluß ge-

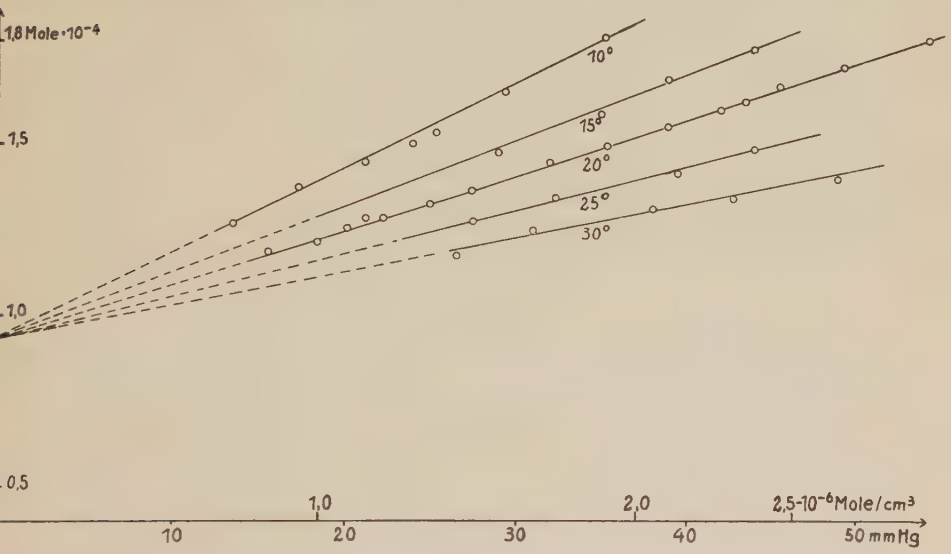


Fig. 16.

winnt dadurch an Überzeugungskraft, daß, wie aus Figur 17 zu ersehen ist, auch die zur Verfügung stehenden Benzolkurven sich innerhalb der Meßgenauigkeit in demselben Punkte auf der Ordinatenachse schneiden. Auch der Verlauf der 20°-C_3H_8-Adsorptionsisotherme legt es nahe, daß die Verlängerung des zweiten Teiles der C_3H_8-Isotherme, dessen Linearität jedoch nicht einwandfrei nachgewiesen ist, die Ordinatenachse ungefähr in derselben Gegend schneidet. Aus der Lage dieses Punktes und der Größe der Oberfläche berechnet sich die Zahl der Gitterstörungen auf 1 cm^2 zu $5{,}08 \cdot 10^{12}$, die unter der Annahme, daß eine Gitterstörung den gleichen Bereich an der Oberfläche einnimmt wie ein Bleichloridmolekül, 2,3 % der Oberfläche ausmachen.

Auf Grund des linearen Anfangsverlaufes der Isothermen und der darauf einsetzenden Krümmung müssen wir schließen, daß die größte Zahl der Gitterstörungen ein gleiches Adsorptionspotential besitzt, daß aber auch Gitterstörungen mit geringerem Potential vorhanden sind. Würden nur die Gitterstörungen adsorbieren, so

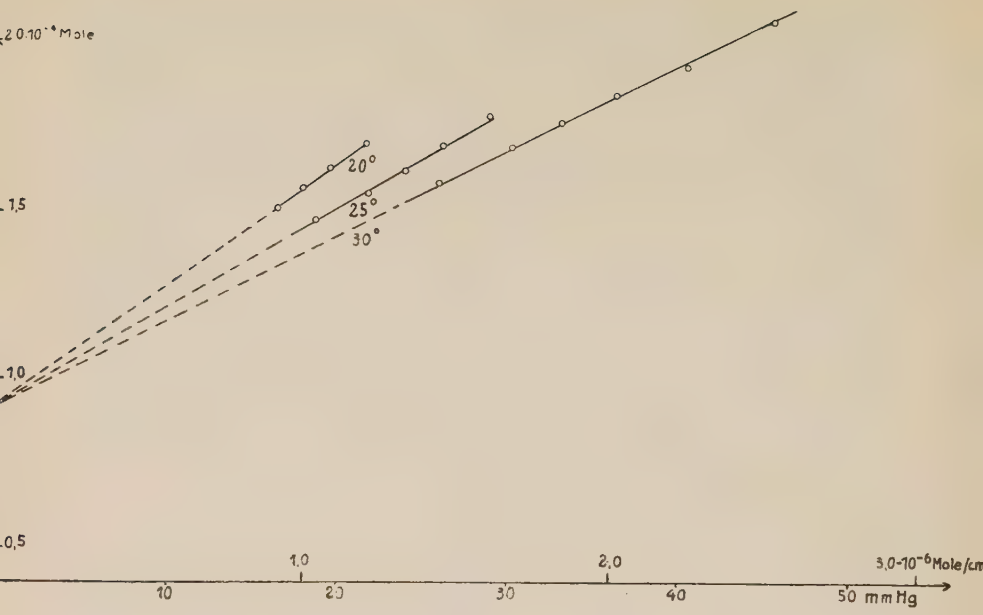

2 0.10⁻⁴ Mole
1,5
1,0
0,5
20°
25°
30°
1,0
2,0
3,0·10⁻⁶ Mole/cm
10
20
30
40
50 mm Hg

Fig. 17.

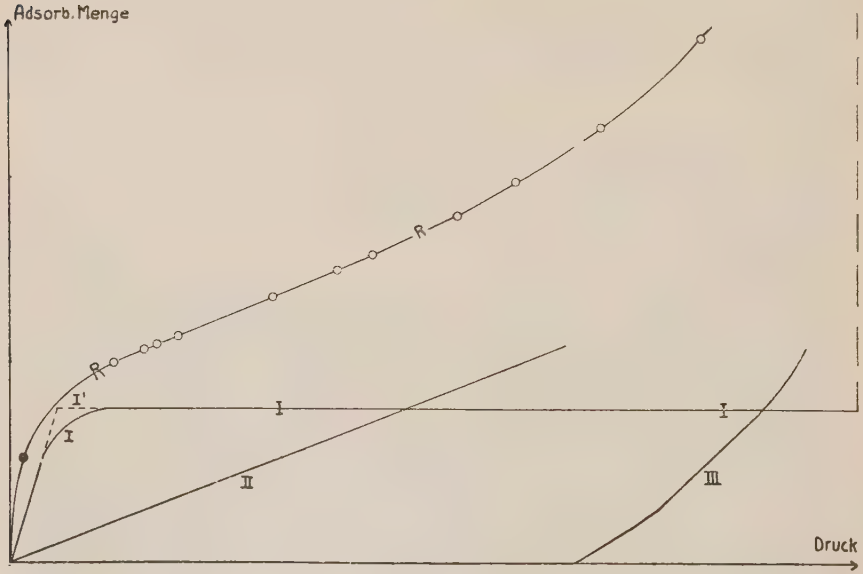

Adsorb. Menge
R
R
I'
I
I
I
II
III
Druck

Fig. 18.

wäre ein durch die Kurve I der Figur 18 dargestellter Verlauf der Isotherme zu erwarten. Falls jede Gitterstörung nur ein einziges Molekül adsorbieren würde, wäre es verständlich, daß die Kurve I bei größeren Drucken parallel zur Abszissenachse verläuft. In dem Falle, daß alle Gitterstörungen dasselbe Potential besitzen, würde der mit I′ benannte und gestrichen gezeichnete Verlauf zu beobachten sein; die Adsorptionsisotherme würde einen scharfen Knick aufweisen. Aus dem Verlauf der Isothermen können wir auf jeden Fall schließen, daß die Zahl der Gitterstörungen mit einem allmählich abnehmenden Potential gering ist. Da die Gitterstörungen schon bei geringen Drucken sich abgesättigt haben, kommt der zweite lineare Teil an der gleichmäßig beschaffenen Oberfläche zustande. Die Gerade II stellt die Adsorption dar, die zu beobachten wäre, wenn nur die gleichmäßig beschaffene Oberfläche vorhanden wäre. Aus den Isothermen der Figuren 13 und 15 ist zu ersehen, daß der zweite lineare Teil schon vor Erreichung des Sättigungsdruckes einen gegen die Druckachse konvexen Verlauf annimmt. Trägt man die p · v-Werte einer Adsorptivmenge in Abhängigkeit vom Druck auf, so beobachtet man von einem gewissen Druck an eine immer stärkere Krümmung der Kurve zur Druckachse; man wird mit der Annahme nicht fehlgehen, daß die Krümmung sicherlich mit durch die Bildung von Doppelmolekülen bedingt ist. Vergleicht man jedoch den Beginn der Krümmung der Adsorptionsisotherme mit dem der p · v/p-Kurve, so ist zu ersehen, daß die Krümmung bei der Adsorptionsisotherme früher einsetzt. Wir müssen daraus schließen, daß der Anstieg neben der Adsorption von Doppelmolekülen auch durch die von der Oberfläche ausgehenden Kräfte bedingt wird, indem die Bildung von Doppelmolekülen an der Oberfläche erleichtert wird. Wir können uns vorstellen, daß gewisse Stellen der Oberfläche, vor allem Gitterstörungen, die schon mit einfachen Molekülen besetzt sind, ein weiteres Molekül zusätzlich adsorbieren, so daß wir gleichsam von einer Adsorption von Doppelmolekülen durch diese Stellen sprechen können. Diese Art der Gasaufnahme ist als ein Übergang zur Ausbildung von polymolekularen Schichten und schließlich zum Einsetzen der Kondensation anzusehen. Sind diese Vorstellungen über das Zustandekommen des Verlaufs der Isothermen richtig, so wird der Anfangsteil der Isothermen bis zum Beginn des zweiten linearen Teiles als Ergebnis der Adsorption durch die Gitterstörungen und durch die gleichmäßige Oberfläche zu betrachten sein. Kommt tatsächlich der zweite lineare Teil der Isothermen nur durch die Adsorption an der gleichmäßigen Oberfläche zustande, so läßt sich der Anfangsverlauf bis zum Beginn des zweiten linearen Teiles in die beiden Kurven I und II zerlegen. Aus der Figur 18 ist zu ersehen, wie die gemessene Isotherme R-R aus den Kurven I, II und III konstruiert werden kann. Eine Zerlegung der Hexanisothermen der Figur 16 ist nicht auszuführen, da bei den geringen Drucken die Adsorption an der gleichmäßig beschaffenen Oberfläche gegenüber der an den Gitterstörungen zu vernachlässigen ist, wie es aus der Kurve I der Figur

12 hervorgeht. Erst in dem gestrichen gezeichneten Teil, der jedoch über den zu zerlegenden Teil der Isothermen herausragt, entfernt sich die Kurve II meßbar von der Druckachse.

Unter der Annahme, daß durch ein Erhitzen des Pulvers bei einer genügend hohen Temperatur die Zahl der Gitterstörungen vermindert wird, werden sich die entwickelten Vorstellungen nachprüfen lassen, da der Anstieg des ersten linearen Teils geringer werden muß. In der Literatur sind schon wiederholt gemessene Isothermen zerlegt worden; es handelte sich jedoch darum, Adsorption und Chemosorption voneinander zu trennen, während hier eine Adsorption an verschiedenen Flächenbezirken stattfindet. Auf diese Möglichkeit hat J Langmuir [8]) hingewiesen. Bei der Adsorption an den Bleichloridpulvern handelt es sich in der Hauptsache um zwei Flächenarten.

Diese Ausführungen gelten nur für Adsorptive, deren kritische Temperatur oberhalb der Versuchstemperatur liegt. Vergleicht man die Lage der Krümmung zwischen dem ersten und zweiten linearen Teil der Isothermen bei den verschiedenen Adsorptiven miteinander, so setzt die Krümmung um so eher ein, je höher der Siedepunkt des Adsorptivs liegt.

An der Oberfläche des Pulvers befanden sich nach der radioaktiven Methode $6.08 \cdot 10^{21}$ $PbCl_2$-Moleküle; ordnet man jedem Molekül eine würfelförmige Gestalt zu, so ergibt sich eine Fläche von $11.07 \cdot 10^6$ cm^2. Der Durchmesser der Adsorptivmoleküle wurde nach der auf Seite 20 angegebenen Formel für N_2O zu $6.07 \cdot 10^{-8}$, für C_3H_8 zu $5.89 \cdot 10^{-8}$ und für C_6H_{14} zu $6.73 \cdot 10^{-8}$ cm berechnet, wobei für N_2O die Dichte im kritischen Punkt zu 0.459, für C_3H_8 bei 20^0 zu 0.5022 und für C_6H_{14} bei 20^0 zu 0.6595 benutzt wurde [12]). Unter der Annahme, daß die adsorbierten Moleküle ein Quadrat, dessen Seitenlänge gleich dem Moleküldurchmesser ist, bedecken, wurden die in der Tabelle 14 angegebenen Zahlen erhalten. In der ersten Kolonne ist das verwandte Adsorptiv, in der zweiten die Zahl der Moleküle, die auf der Oberfläche in monomolekularer Schicht Platz finden, in der dritten die Zahl der adsorbierten Moleküle bei 1 mm Hg, in der vierten die prozentuale Bedeckung der Oberfläche, in der fünften und sechsten bzw. siebenten und achten die entsprechenden Zahlen bei einem Druck von 100 bzw. 300 mm Hg angegeben. Aus der Tabelle 14 folgt, daß die adsorbierten Mengen nicht ausreichen, um die Oberfläche mit einer monomolekularen Schicht zu bedecken. Selbst wenn man den ersten geradlinigen Teil der 20^0 — C_6H_{14} – Isotherme bis zum Sättigungsdruck verlängert, so werden 86.5 % der Oberfläche bedeckt. Diese Zahlen stützen stark die Auffassung, daß sich bei der Adsorption nicht mehrere Schichten ausbilden.

Tabelle 14.

Gas	Zahl der Moleküle an der Oberfläche	Adsorb. Menge bei 20°C und 1 mm Hg		Adsorb. Menge bei 20°C und 100 mm Hg		Adsorb. Menge bei 20°C und 300 mm Hg	
		Zahl der Moleküle	%	Zahl der Moleküle	%	Zahl der Moleküle	%
N_2O	$3{,}00 \cdot 10^{21}$	$7{,}58 \cdot 10^{16}$	0,0025	—	—	$2{,}30 \cdot 10^{19}$	0,77
C_3H_8	$3{,}20 \cdot 10^{21}$	$3{,}34 \cdot 10^{17}$	0,014	—	—	$7{,}10 \cdot 10^{19}$	2,22
C_6H_{14}	$2{,}45 \cdot 10^{21}$	$2{,}30 \cdot 10^{19}$	0,94	$1{,}80 \cdot 10^{20}$	7,35	—	—

Tabelle 15.

Gas	d
N_2O	$3{,}98 \cdot 10^{-11}$ 3,87 3,96
C_3H_8	$8{,}77 \cdot 10^{-11}$ 9,36 8,81
C_6H_{14} I	$3{,}59 \cdot 10^{-11}$ 3,65 3,64
C_6H_{14} II	$5{,}03 \cdot 10^{-12}$

Tabelle 16.

Gas	d
N_2O	$5{,}22 \cdot 10^{-10}$ 5,09 5,22
C_3H_8	$14{,}0 \cdot 10^{-10}$ 14,6 13,8
C_6H_{14}	$10{,}2 \cdot 10^{-10}$ 10,3 10,6

Tabelle 17.

Gas	m	C
N_2O	0,22—0,25	2700—2650
C_3H_8	0,45—0,46	2860—2850
I C_6H_{14}	0,31—0,41	4430—4260
II C_6H_{14}	0,00—0,10	3900—3700

Aus der Langmuir'schen Gleichung

$$x = \frac{a \cdot p}{1 + b \cdot p}$$

in der x die bei dem Druck p adsorbierte Gasmenge und a und b Konstante sind, folgt, daß bei genügend kleinen Drucken Proportionalität zwischen Druck und adsorbierter Gasmenge besteht, bei mittleren Drucken die adsorbierte Menge weniger als proportional mit dem Druck zunimmt und bei genügend großen Drucken konstant wird, d. h. die Adsorptionsisotherme parallel zur Druckachse verläuft. Das Versuchsmaterial dieser Abhandlung spricht gegen einen derartigen Verlauf. Es muß zugegeben werden, daß man sich auf Grund der C_6H_{14} — und C_6H_6 — Isothermen in den Figuren 13 und 15 leicht verleiten lassen kann, von der Ausbildung einer Sättigung zu sprechen, vor allem dann, wenn die Neigung des zweiten linearen Teils noch weniger ausgeprägt ist, was um so eher eintritt, je geringer die Menge des Bleichloridpulvers gewählt wird. Weiter stehen die Ausführungen über die Zerlegung der gemessenen Isothermen und die Gesetzmäßigkeiten, die den Verlauf der zweiten geradlinigen Teile der Isothermen in Abhängigkeit von der Temperatur wiedergeben und die weiter unten besprochen werden, mit der Ausbildung einer Sättigung im Widerspruch, abgesehen davon, daß auf Grund des Verlaufes der Hexankurven in Figur 13 die Sättigung temperaturabhängig sein müßte.

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung [4]) konnten die Versuchsergebnisse an Bleichloridkugeln durch die Gleichungen

$$\text{(I)} \quad \frac{x}{n} = O \cdot d \; e^{\frac{\gamma}{RT}} \qquad 10)$$

$$\text{(II)} \quad \frac{x}{n} = \frac{O \cdot d}{C \cdot \alpha} \; T \; e^{\frac{C}{T}} \qquad 11)$$

oder allgemein

$$\text{(III)} \quad \frac{x}{n} = \frac{O \cdot d}{C \cdot \alpha} \; T^m \; e^{\frac{C}{T}}$$

wiedergegeben werden. In den Gleichungen ist x die bei der Moldichte n und der Versuchstemperatur T adsorbierte Gasmenge, O die Oberfläche, d die Dicke der Adsorptionsschicht, R die allgemeine Gaskonstante, γ das Adsorptionspotential, C angenähert $\frac{\gamma}{R}$, α eine Konstante und m eine positive oder negative Zahl. Auf Grund der in Figur 18 besprochenen Zerlegung der gemessenen Isothermen ist es erforderlich, die Gleichungen auf die Grundkur-

ven statt auf die gemessenen anzuwenden. Wie auf Seite 37 erwähnt ist, kann bei den Hexanmessungen am Bleichloridpulver die Adsorption an der gleichmäßig beschaffenen Oberfläche gegen die an den Gitterstörungen vernachlässigt werden. Der zweite lineare Verlauf der Isothermen ist nur durch die Adsorption an der gleichmäßig beschaffenen Oberfläche bedingt, da die Gitterstörungen abgesättigt sind. Deshalb können wir die eben erwähnten Formeln an den gemessenen Isothermen statt an den Grundkurven prüfen. Die Berechtigung dafür wurde dadurch nachgewiesen, daß aus den beiden linearen Teilen der gemessenen C_6H_{14}-Isothermen die Grundkurve I (vergl. Figur 12) ermittelt wurde, aus der dann die Konstanten gewonnen wurden, die, wie aus der Tabelle 19 c unter F kor. ersichtlich ist, sich von denen aus der gemessenen Kurve erhaltenen äußerst wenig unterscheiden. Wie die Verhältnisse in bezug auf die Konstruktion der Grundkurven bei den in den Figuren 10 und 11 dargestellten N_2O- und C_3H_8-Isothermen liegen, muß offen bleiben, da der zweite lineare Teil der Isothermen nicht gemessen worden ist. Da wegen der geringen Adsorption die Voraussetzung erfüllt ist, daß die adsorbierten Moleküle sich nicht gegenseitig beeinflussen, lassen sich die obigen Formeln nachprüfen. Trägt man log x/n bzw. log $(x/n \cdot {}^1/T)$ in Abhängigkeit von $^1/T$ auf, so sieht man aus den Figuren 19 und 22, daß die Meßpunkte der C_6H_{14}-Versuche auf Geraden liegen, die Messungen demnach durch obige Gleichungen wiedergegeben werden, und zwar für beide lineare Teile. In den Figuren 20 und 23 bzw. 21 und 24 kommt zum Ausdruck, daß auch die N_2O- und C_3H_8-Messungen durch obige Formeln dargestellt werden. Die d-Werte nach der Formel I sind in Tabelle 15 wiedergegeben, wobei beim Hexan unter I der erste lineare Verlauf und unter II der zweite lineare Teil der Isothermen zu Grunde gelegt worden ist. Die Tabelle 16 ist mit Hilfe der Gleichung II aufgestellt worden. Um den Einfluß der Versuchsfehler auf die Berechnung von γ und d zu zeigen, sind Rechnungen mit einem x/n-Wert, der von dem Mittelwert am meisten abweicht — verwandt wurden die 20°-

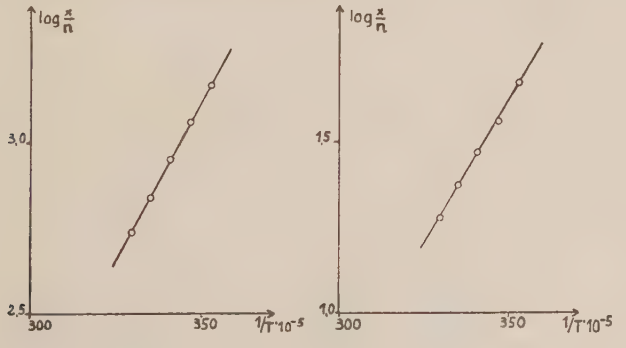


Fig. 19.

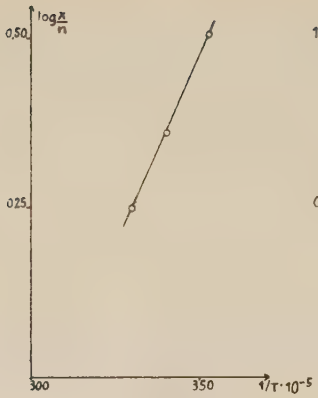


Fig. 20.

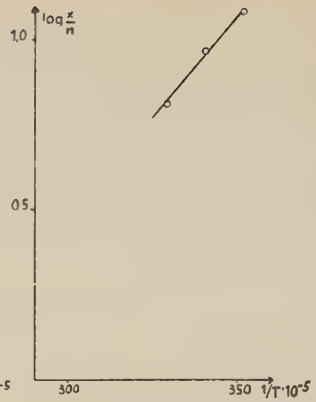
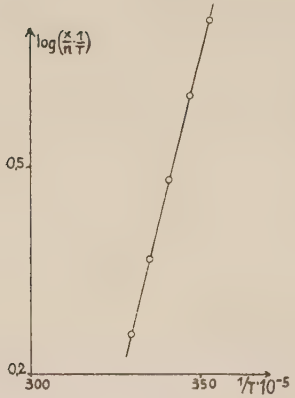


Fig. 21.



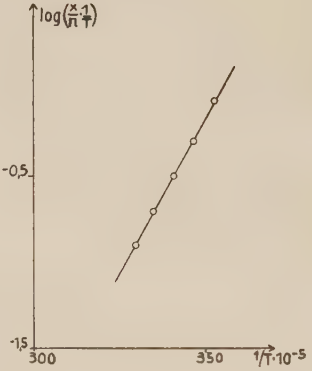


Fig. 22.

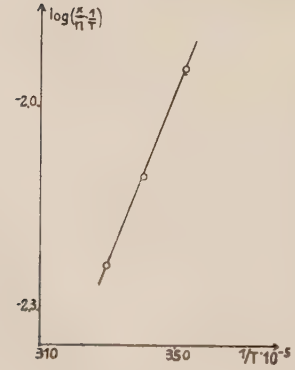


Fig. 23.

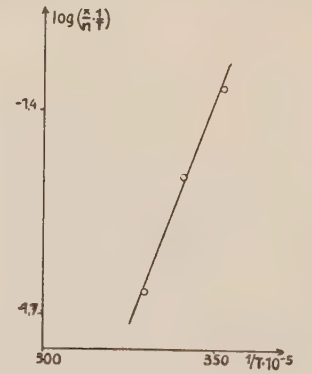


Fig. 24.

Messungen der Tabelle 13 — nochmals ausgeführt worden. Statt der Zahlen $\gamma = 8500$ und $d = 3.65 \cdot 10^{-11}$ in der Tabelle 15 sind die Werte 9900 und $3.13 \cdot 10^{-12}$ erhalten worden. Man sieht daraus, daß ein Versuchsfehler sich vor allem bei der Berechnung von d geltend macht. Ebenso wie in den Untersuchungen an $PbCl_2$-Kugeln [4]) sind die Zahlen für d erheblich kleiner als der Moleküldurchmesser. Solange der gesamte Verlauf der C_3H_8-Isotherme nicht festliegt, muß es offen bleiben, weshalb der d-Wert für C_8H_8 größer als der für C_6H_{14} ist. Soll auf Grund der Adsorptionsmessungen für d die Größe des Moleküldurchmessers herauskommen, so wurden für C und m auf graphischem Wege unter Verwendung je zweier Isothermen Werte ermittelt, die in den in Tabelle 17 angegebenen Bereichen liegen. Die γ- bzw.C-Werte wurden mit den Adsorptionswärmen verglichen, die nach der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung aus den Adsorptionsisothermen berechnet wurden; sie sind in der Tabelle 18 angeführt, in der auch die Verdampfungswärmen angegeben sind. Die 4. Spalte der Tabelle 18 zeigt, daß der erste geradlinige Verlauf (I) und der gekrümmte Teil (II) der C_6H_{14}-Isothermen für die Adsorptionswärmen hohe Werte liefern und daß im zweiten geradlinigen Teil (III) die Adsorptionswärmen sich innerhalb der Versuchsfelder von den Verdampfungswärmen (Spalte 6) nicht unterscheiden. Bei der Berechnung der Adsorptionswärmen im ersten geradlinigen Teil kommen infolge der geringen adsorbierten Mengen die Versuchsfehler

Tabelle 18.

Gas	Benutzte Isothermen	Adsorptionswärme in cal/Mol					C aus Gleich. II	Verdampf.-wärme in cal/Mol
		Gleich. I		Clausius-Clap.				
N_2O	30° u. 20°	4600		4590				4490
	30° u. 10°	5050		5500			2800	5020
	20° u. 10°	5470		6350				5520
C_3H_8	30° u. 20°	6380		6830				3770
	30° u. 10°	5270		6030			2950	4040
	20° u. 10°	4230		5290				4300
		I	II	I	II	III		
C_6H_{14}	30° u. 25°	8400		12470	10400	8720		7640
	30° u. 20°	8530	7670	10040	10040	7950	4600	7570
	30° u. 15°	8630		10220	10420	8320		7600
	30° u. 10°	8380	7670	9000	10420	7500	4510	7720
	25° u. 20°	8660		9100	11090	8040		7510
	25° u. 15°	8740		9150	10430	7890		7580
	25° u. 10°	8370	7600	7920	10420	8060		7750
	20° u. 15°	8810		9200	9790	6710		7640
	20° u. 10°	8 30	7670	7350	10120	7640	4430	7860
	15° u. 10°	7670		5570	10430	8550		8070

stark zur Geltung. Eine Entscheidung zwischen den drei Formeln (I), (II) und (III) läßt sich nicht fällen, da die Adsorptionsisothermen in einem zu engen Temperaturgebiet aufgenommen worden sind. Das war dadurch begründet, daß eine Änderung der Oberflächenbeschaffenheit durch Erwärmen oder Abkühlen vermieden werden sollte.

Die C_6H_6- und C_6H_{14}-Adsorptionsversuche an Bleichloridkugeln konnten durch die Formel [4])

$$\text{(IV)} \qquad \frac{x}{n} \cdot p_s = F$$

in der x die bei der Moldichte n adsorbierte Menge, p_s der Sättigungsdruck bei der Versuchstemperatur und F eine Konstante ist, dargestellt werden. Ebenso konnten die Messungen dieser Abhandlung durch diese Formel wiedergegeben werden. Leider sind die Sättigungsdrucke nicht genau genug bekannt, was besonders beim C_3H_8 der Fall ist. Beim Hexan wurden die Sättigungsdrucke mit der Adsorptionsapparatur gemessen; sie sind in der Tabelle 19 c in Kolonne III angegeben und liegen den Berechnungen der Gleichung IV zu Grunde. Auf Grund dieser Tabellen 19 sind die Konstanten von dem Adsorptiv abhängig; sie hängen für dasselbe Adsorptiv auch von der Oberflächenbeschaffenheit des Adsorbens ab, je nachdem ob Kugeln oder Pulver verwandt worden sind. Der Wert für N_2O und C_3H_8 ist nur unter den weiter oben gemachten Voraussetzungen als eine charakteristische Konstante für diese Adsorptive anzusehen. Deshalb ist das Ergebnis der Adsorptionsmessungen an Bleichloridkugeln, daß die Konstante F für C_6H_6 und C_6H_{14} denselben Wert besitzt, als ein zufälliges anzu-

Tabelle 19.

a) N_2O

t	x/n	p_s mm Hg	F
10°	3,23	28 400	$9{,}15 \cdot 10^4$
20°	2,31	39 700	9,16
30°	1,78	51 200	9,15

b) C_3H_8

t	x/n	p_s mm Hg	F
10°	12,1	5040	$6{,}10 \cdot 10^4$
20°	9,36	6540	6,12
30°	6,52	8350	5,50

c)
C_6H_{14}

t	x/n	p_s mm Hg	F	$F_{kor.}$	x/n	F
10°	$1{,}44 \cdot 10^3$	81,91	$11{,}7 \cdot 10^4$	$11{,}4 \cdot 10^4$	47,0	$0{,}385 \cdot 10^4$
15°	1,16	105,10	12,2	11,9	36,4	0,382
20°	0,89	132,02	11,8	11,4	29,5	0,389
25°	0,70	163,88	11,4	11,1	23,8	0,390
30°	0,55	202,76	10,8	10,5	19,1	0,388

sehen. F muß auf Grund der Überlegungen über das Zustandekommen der Adsorptionsisothermen aus den Grundkurven berechnet werden. Da der Verlauf der 25° und 30°-C_6H_6-Isothermen mit einem geringen Fehler behaftet sein kann, wird von einer Wiedergabe der angestellten Rechnungen abgesehen. In qualitativer Hinsicht stützen sie die Ergebnisse dieser Abhandlung.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine fettlose Adsorptionsapparatur beschrieben, mit der die adsorbierten Mengen ohne Verwendung irgendeines Gasgesetzes bestimmt werden.
2. Die Dampfdichten von Benzol, Hexan und Azeton wurden zu $4.16 \cdot 10^{-5}$ bzw $4.04 \cdot 10^{-5}$ bzw. $4.09 \cdot 10^{-5}$ Mole/cm³ mit einer Genauigkeit von 0.75 % gemessen.
3. Das Adsorptionspulver wurde aus einem sorgfältig gereinigten und im Hochvakuum geschmolzenen Bleichlorid unter N_2 hergestellt und in das Adsorptionsgefäß gefüllt, ohne daß es mit der Luft in Berührung kam. Die Oberfläche des Pulvers wurde nach der radioaktiven Methode von Paneth und Vorwerk bestimmt.
4. Die Meßgenauigkeit ergab, daß bei den MacLeod-Messungen Bedeckungen der Oberfläche von 0.0050 %, bei den Manometermessungen von 0.14 % einer monomolekularen Schicht gemessen werden können.
5. N_2, N_2O, C_3H_8, C_6H_{14} und C_6H_6 werden vom $PbCl_2$ rein adsorbiert. Die Adsoption von N_2 war kleiner als die Meßgenauigkeit betrug.
6. Aus dem Verlauf der gemessenen Isothermen, deren Zustandekommen aus Grundkurven dargelegt wird, wird auf die Oberflächenstruktur geschlossen. Die Zahl der Gitterstörungen pro Flächeneinheit wird zu $5.08 \cdot 10^{12}$ berechnet. Die Krümmung zwischen dem ersten und zweiten linearen Teil der Isothermen verschiebt sich um so mehr nach kleineren Drucken, je höher der Siedepunkt des Adsorptivs liegt.
7. Der Verlauf der Isothermen steht mit dem aus der Langmuir'schen Gleichung gefolgerten nicht in Einklang; die Langmuir'sche Ansicht von der Ausbildung einer monomolekularen Schicht wird jedoch bestätigt.
8. Die Formeln

$$\text{I} \quad \frac{x}{n} = O \cdot d \cdot e^{\frac{\gamma}{RT}}$$

$$\text{II} \quad \frac{x}{n} = \frac{O \cdot d}{C \cdot \alpha} T \cdot e^{\frac{C}{T}}$$

$$\text{III} \quad \frac{x}{n} = \frac{O \cdot d}{C \cdot \alpha} T^m \cdot e^{\frac{C}{T}}$$

geben die Messungen wieder; eine Entscheidung zwischen diesen Formeln konnte nicht getroffen werden, da die Isothermen in einem zu engen Temperaturgebiet aufgenommen worden sind. Der auf Grund der Formeln I und II berechnete Wert für d war bedeutend kleiner als der Moleküldurchmesser.

9. Die aus den Adsorptionsmessungen berechneten Adsorptionswärmen stützen die Schlüsse über die Struktur der Oberfläche. Die aus dem zweiten linearen Teil der Isothermen berechneten Adsorptionswärmen unterscheiden sich innerhalb der Versuchsfehler nicht von den Verdampfungswärmen.

10. Die Formel

$$\frac{x}{n} p_s = F$$

wurde für die Isothermen von N_2O, C_3H_8 und C_6H_{14} gültig gefunden, wobei F vom Adsorptiv und von der Oberflächenstruktur abhängig war.

Die vorliegende Untersuchung wurde im Physikalischen Institut der Universität Münster von August 1934 bis Juli 1936 ausgeführt. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Privatdozent Dr. F. Durau, für das stets bewiesene Interesse an der Durchführung dieser Arbeit meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Ich danke der Helmholtz-Gesellschaft für die Bewilligung von Mitteln, mit denen diese Untersuchungen ausgeführt worden sind.

Literaturverzeichnis.

1. **F. Durau und G. Tschoepe,**
   Z. f. Phys. 100, 145; 1936.
2. **F. Durau und G. Tschoepe,**
   loc. cit.
3. **F. Durau und A. Horn,**
   Z. f. Phys. 98, 756; 1935.
4. **F. Durau und G. Tschoepe,**
   Z. f. Phys. 102, 67; 1936.
5. **F. Durau und J. Reckers,**
   Diss. Münster 1934.
6. **F. Durau,**
   Z. f. Phys. 101, 27; 1936.
7. **F. Durau und V. Schratz,**
   Z. f. phys. Chem. A 159, 115; 1932.
8. **L. Langmuir,**
   Journ. Amer. Chem. Soc. 40, 1361; 1918.
9. **F. Paneth und W. Vorwerk,**
   Z. f. Phys. Chem. 101, 445; 1922.
10. **E. Hückel, Adsorption und Kapillarkondensation,**
    Leipzig 1930.
11. **A. Eucken, Lehrbuch der chem. Physik,**
    Leipzig 1930.
12. **Landolt Börnstein,**
    Physikalisch-chemische Tabellen, Hwl. 269.

Lebenslauf.

Als Sohn des Werkmeisters Max Krächter wurde ich am 20. Juni 1910 zu Witten-Annen geboren. In meinem Geburtsorte besuchte ich 4 Jahre die Volksschule, 5 Jahre die Mittelschule und dann das Reform-Realgymnasium zu Witten, an dem ich Ostern 1929 das Zeugnis der Reife erhielt.

Nach halbjähriger praktischer Arbeit begann ich im W.-S. 1929 das Studium der Physik, Chemie und Mathematik an der Universität Göttingen, an der ich drei Semester blieb. Nach weiteren drei Semestern an der Universität Bonn und einem Semester an der Universität Göttingen besuchte ich die Universität zu Münster, woselbst ich vom Ende des S.-S. 1934 bis zum Ende des S.-S. 1936 im Physikalischen Institut der Universität an meiner Doktorarbeit arbeitete.

Meine Lehrer waren in Göttingen die Professoren Pohl, Reich, Windaus, in Bonn v. Antropoff, Pflüger, Beck und in Münster Durau, Senftleben, Kratzer und Ley.

Hans Krächter.